

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月30日
Date of Application:

出願番号 特願2002-287814
Application Number:

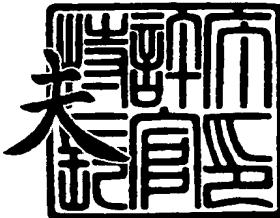
[ST. 10/C] : [JP2002-287814]

出願人 富士写真フィルム株式会社
Applicant(s):

2003年 8月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04206

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00 503

G03F 7/11

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材及び親水性表面からなる支持体上に、光を吸収し熱を発生する物質と、水不溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物と、を含有し、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層を設けた平版印刷版原版であって、

前記親水性表面が、前記基材上に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて形成されることを特徴とする平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポジ型の平版印刷版原版に関し、特に、コンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用のポジ型の平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

平版印刷は、インクを受容する親油性領域と、インクを受容せず湿し水を受容する撥インク領域（親水性領域）と、を有する版材を用いる印刷方法である。現在では、広く感光性の平版印刷版原版（P S版）が用いられている。

【0003】

P S版は、アルミニウム板などからなる支持体の上に、感光層を設けたものが実用化され広く用いられている。このようなP S版は、画像露光及び現像により非画像部の感光層を除去し、基板表面の親水性と、画像部の感光層の親油性と、を利用して印刷が行なわれる。P S版においては、非画像部については、残膜の発生なく除去されることが要求されるが、その一方、画像部については、記録層が容易に剥離せずに支持体と良好に密着することが要求される。更に、非画像

部においては記録層が現像処理により除去された後には、親水性の支持体表面が露出することになるが、該支持体表面が十分な親水性を有しない場合には、インクの付着による汚れが発生するため、非画像部の汚れ防止の観点から支持体表面には高い親水性が要求される。

【0004】

従来、平版印刷版に用いる親水性基板又は親水性層としては、陽極酸化されたアルミニウム基板、若しくは更に親水性を上げるためにこの陽極酸化されたアルミニウム基板をシリケート処理した基板が一般的に用いられている。更に、これらアルミニウム支持体を用いた親水化基板若しくは親水性層に関する研究が盛んに行われており、例えば、ポリビニルホスホン酸で下塗り剤で処理された基板（例えば、特許文献1参照。）が、また、感光層の下塗り層としてスルホン酸基を有するポリマーを使用する技術（例えば、特許文献2参照。）がそれぞれ提案されており、その他にも、ポリビニル安息香酸などを下塗り剤として用いる技術も提案されている。

【0005】

一方、アルミニウムの様な金属支持体を用いずP E T（ポリエチレンテレフタレート）、セルロースアセテートなどのフレキシブルな支持体を用いたときの親水性層に関しては、親水性ポリマーと疎水性ポリマーとからなる膨潤親水層（例えば、特許文献3参照。）、マイクロポーラスな親水性架橋シリケート表面を有するP E T支持体（例えば、特許文献4参照。）、親水性ポリマーを含有し加水分解されたテトラアルキルオルソシリケートで硬化された親水性層（例えば、特許文献5及び6参照。）等の、種々の技術が提案されている。

【0006】

これらの親水性層は、従来のものより親水性が向上し、印刷開始時には汚れの生じない印刷物が得られる平版印刷版を与えたが、印刷を繰り返すうちに剥離したり、親水性が経時的に低下したりする問題があり、より厳しい印刷条件においても、親水性層が支持体から剥離したり、表面の親水性が低下することなく、多数枚の汚れの生じない印刷物が得られる平版印刷版原版が望まれていた。

【0007】

そこで、上記の問題点を解決するために、親水性表面グラフト層を利用した新規親水性層が開発されている（例えば、特許文献7参照。）。しかし、この方法ではグラフト重合を行う際に、プラズマ、 γ 線、電子線などを照射しなければならず、製造適性という点で問題があった。

また、上記の問題点を解決するために、基板表面に光重合開始層（光重合開始剤、モノマー及び／又はオリゴマーからなる）を塗布した下層に、親水性モノマーを接触させた状態で、エネルギーを付与することで該下層の表面に親水性ポリマーをグラフトさせる手法が開発された（例えば、特許文献8参照。）。しかしながら、この手法では、光重合開始層中に光重合開始剤がしっかり固定化されていないため、表面グラフト重合を行う際、光重合開始層に含まれる光重合開始剤が親水性モノマーを含有する溶液中に溶け出してしまい、その結果、かかる親水性モノマー溶液中で重合反応が起こり、光重合開始層と結合していないホモポリマーが表面に副生してしまう問題があった。この問題により、一部の高分子鎖の末端が基材に化学結合していないポリマーができてしまい、画像部に湿し水を呼び込みやすくなり、画像部における記録層と基板との密着不良を引き起こし、印刷性能、特に、耐刷性の低下の要因となっていた。

【0008】

この問題を解決するために、光重合開始剤を光重合開始層中に固定化する方法が提案されている（例えば、特許文献9参照）。これは、光重合開始剤をポリマーに結合させたものを用いる方法である。本発明者等が、このポリマーを基板表面に塗布し、以前と同様にグラフト重合反応を行ったところ、この方法でも親水性モノマーを含有する溶液中に光重合開始剤が結合したポリマー自身が溶けてしまい、以前と同様、光重合開始層と結合していないホモポリマーが表面に副生し、上記問題を改善できなかった。

【0009】

【特許文献1】

特開平7-1853号公報

【特許文献2】

特開昭59-101651号公報

【特許文献 3】

特開平8-292558号公報

【特許文献 4】

欧州特許第0709228号明細書

【特許文献 5】

特開平8-272087号公報

【特許文献 6】

特開平8-507727号公報

【特許文献 7】

特開2001-166491号公報

【特許文献 8】

特開10-53658号公報

【特許文献 9】

特開平11-43614号公報

【0010】**【発明が解決しようとする課題】**

従って、本発明の目的は、厳しい印刷条件においても、印刷汚れ性が改善されると共に耐刷性に優れ、汚れの無い高品質の画像を多数形成可能なポジ型の平版印刷版原版を提供することにある。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記の目的を達成すべく検討した結果、親水性が高く、また、その持続性に優れた親水性表面を備える支持体上に、ポジ型記録層を形成することによって問題が解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明の平版印刷版原版は、基材及び親水性表面からなる支持体上に、光を吸収し熱を発生する物質と、水不溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物と、を含有し、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層を設けた平版印刷版原版であって、

前記親水性表面が、前記基材上に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて形成されることを特徴とする。

【0013】

本発明の作用は明確ではないが、以下のように推測される。

本発明の平版印刷版原版における支持体の親水性表面は、架橋性基、及び、重合開始能を有する官能基を有するポリマーを含み、その架橋性基を用いて架橋反応により固定化され、膜性が非常に優れた状態の重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて作成される親水性グラフトポリマーが存在する表面である。かかる親水性表面を形成する際に用いられる重合開始層は、優れた膜性を有するため、親水性化合物が溶解している溶液と接触させた際に、その溶液に重合開始層中の開始剤成分が溶出することを防止することができ、更に、これによりホモポリマーの副生も抑制することができる。したがって、本発明の平版印刷版原版における支持体の親水性表面は、所定の領域において、重合開始層の表面に形成された親水性化合物鎖の全てがその末端において該重合開始層に直接化学結合しているグラフト構造（グラフトポリマー）が生成していることになり、高い親水性と、その耐久性が向上するものと思われる。

その結果、本発明の平版印刷版原版を露光後、露光領域のポジ型記録層がアルカリ性現像液により速やかに除去されると、該露光領域には運動性が高く親水性に優れた親水性表面による優れた親水性が発現され、印刷時に供給される湿し水の給排水速度が速くなり、その優れた親水性により非画像部の汚れを効果的に抑制し得るものと推測される。また、親水性表面付近においてホモポリマーの副生が抑制されていることから、湿し水による画像部における記録層と支持体との密着不良を防止することができ、耐刷性の向上も達成できると推測される。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の平版印刷版原版を詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は、基材及び親水性表面からなる支持体上に、光を吸

収し熱を発生する物質と、水不溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物と、を含有し、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層を設けた平版印刷版原版であって、

前記親水性表面が、前記基材上に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて形成されることを特徴とする。

以下、本発明の平版印刷版原版を構成する支持体及びポジ型記録層について詳細に説明する。

【0015】

＜基材及び親水性表面からなる支持体＞

[親水性表面]

本発明に用いられる支持体における親水性表面とは、基材上に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて形成されるものである。

【0016】

[重合開始層]

まず、親水性表面を形成する際に用いられる重合開始層について説明する。この重合開始層は、任意の基材上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなるものである。

以下に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマー（以下、適宜、特定重合開始ポリマーと称する。）について説明する。

【0017】

この特定重合開始ポリマーは、重合開始能を有する官能基（以下、適宜、重合開始基と称する。）を有する共重合成分と、架橋性基を有する共重合成分と、を含む共重合体であることが好ましい。

【0018】

（重合開始能を有する官能基を有する共重合成分）

特定重合開始ポリマーを構成する重合開始基を有する共重合成分としては、以下の重合開始能を有する構造がペンドントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基からなることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、重合開始能を有する官能基と、が共に存在する構造を有する。

重合開始能を有する構造としては、(a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(d) チオ化合物、(e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f) ケトオキシムエステル化合物、(g) ボレート化合物、(h) アジニウム化合物、(i) 活性エステル化合物、(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、(k) ピリジウム類化合物等が挙げられる。以下に、上記(a)～(k)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

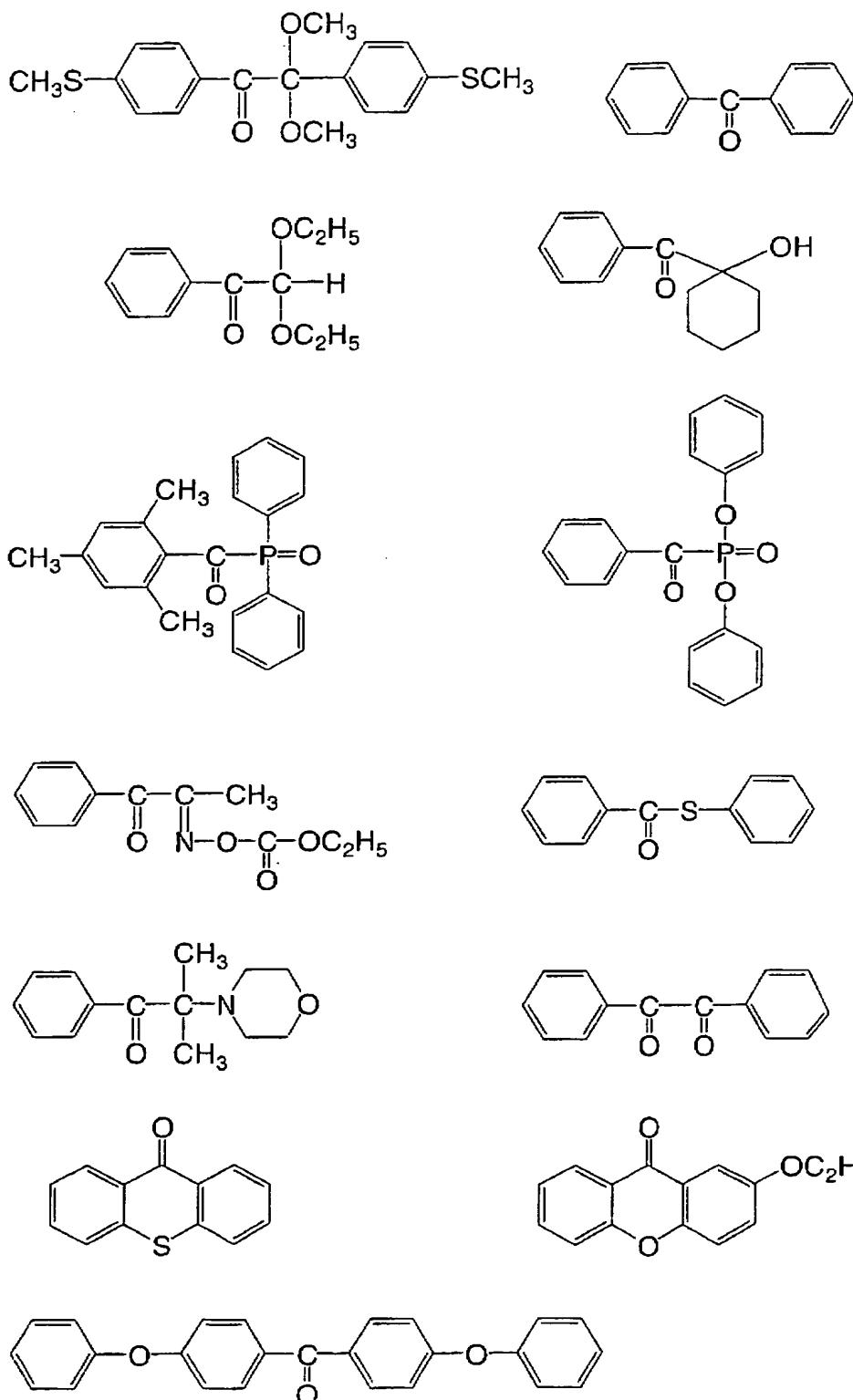
【0019】

(a) 芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(a)芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77-117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0020】

【化1】



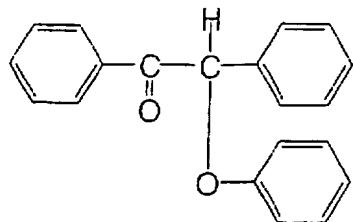
【0021】

中でも、特に好ましい（a）芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭47-6416記載の α -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0022】

【化2】

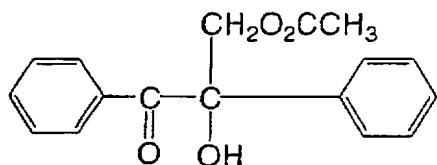


【0023】

特公昭47-22326記載の α -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0024】

【化3】

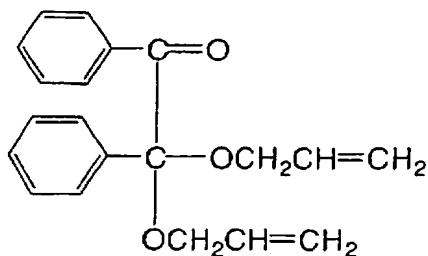


【0025】

特公昭47-23664記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0026】

【化4】

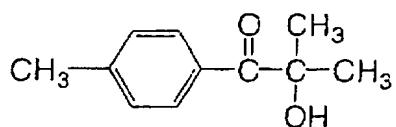


【0027】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0028】

【化5】

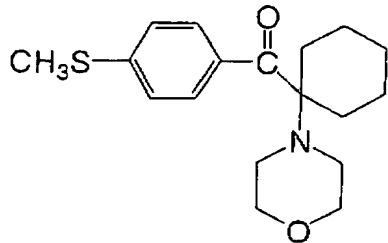
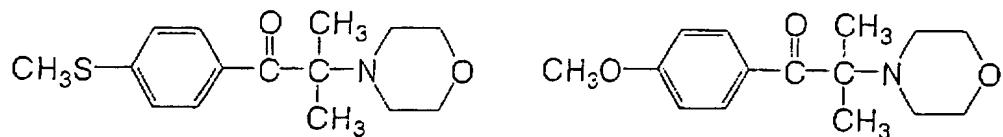


【0029】

特公平1-34242、米国特許第4, 318, 791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の α -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0030】

【化6】

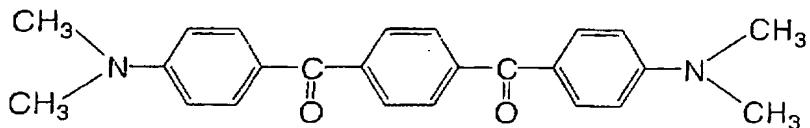


【0031】

特開平2-211452記載のp-ジ(ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0032】

【化7】

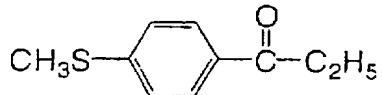


【0033】

特開昭 61-194062 記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0034】

【化8】

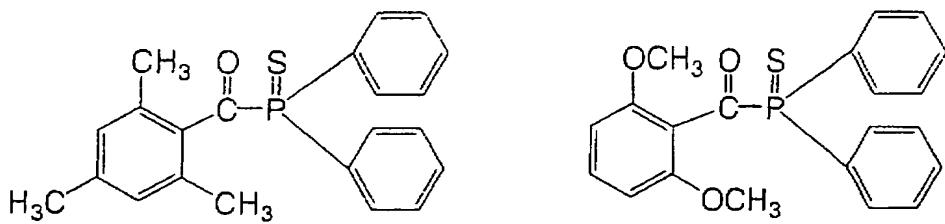


【0035】

特公平 2-9597 記載のアシリホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0036】

【化9】

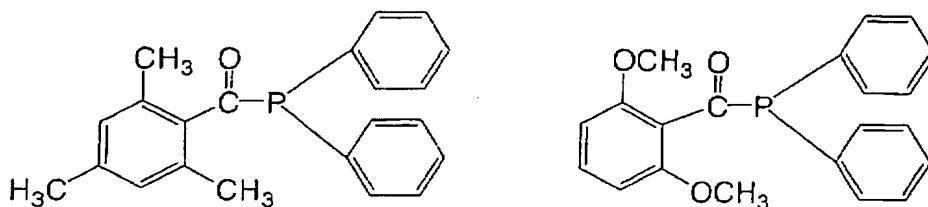


【0037】

特公平 2-9596 記載のアシリホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0038】

【化10】



【0039】

また、特公昭63-61950記載のチオキサントン類、特公昭59-42864記載のクマリン類等を挙げることもできる。

【0040】

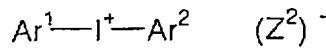
(b) オニウム塩化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (b) オニウム塩化合物としては、下記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物が挙げられる。

【0041】

【化11】

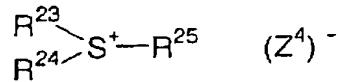
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



【0042】

一般式 (1) 中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する

場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(Z^2)^-$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0043】

一般式(2)中、 A_r^3 は、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $(Z^3)^-$ は $(Z^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

【0044】

一般式(3)中、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(Z^4)^-$ は $(Z^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

【0045】

本発明において、好適に用いることのできる(b)オニウム塩化合物の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号【0030】～【0033】、特開2001-305734号公報の段落番号【0048】～【0052】、及び、特開2001-343742号公報の段落番号【0015】～【0046】に記載されたものなどを挙げることができる。

【0046】

(c) 有機過酸化物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい（c）有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1, 1-ビス（ターシャリーブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（ターシャリーブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2, 2-ビス（ターシャリーブチルパーオキシ）ブタン、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、ターシャリーブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ビス（ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ターシャリーブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-キサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ（3-メチル-3-メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3, 3' 4, 4' -テトラ-（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-（t-アミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-（t-ヘキシルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-（t-オクチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-（クミ

ルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラー (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート) 、カルボニルジ (t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等が挙げられる。

【0047】

これらの中でも、3, 3', 4, 4' -テトラー (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラー (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラー (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラー (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラー (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラー (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ- t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましく用いられる。

【0048】

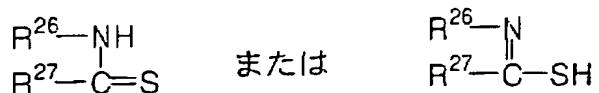
(d) チオ化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0049】

【化12】

一般式 (4)



【0050】

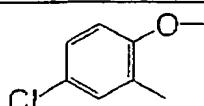
(一般式 (4) 中、R²⁶はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、R²⁷は水素原子又はアルキル基を示す。また、R²⁶とR²⁷は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数1～4個のものが好

ましい。また、アリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数6～10個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトシキ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。R²⁷は、好ましくは炭素原子数1～4個のアルキル基である。一般式（4）で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0051】

【表1】

No.	R^{26}	R^{27}
1	-H	-H
2	-H	-CH ₃
3	-CH ₃	-H
4	-CH ₃	-CH ₃
5	-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
6	-C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉
7	-C ₆ H ₄ Cl	-CH ₃
8	-C ₆ H ₄ Cl	-C ₄ H ₉
9	-C ₆ H ₄ -CH ₃	-C ₄ H ₉
10	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-CH ₃
11	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₂ H ₅
12	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-CH ₃
13	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
14	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₄ H ₉
15	-(CH ₂) ₂ -	
16	-(CH ₂) ₂ -S-	
17	-CH(CH ₃)-CH ₂ -S-	
18	-CH ₂ -CH(CH ₃)-S-	
19	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -S-	
20	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -S-	
21	-(CH ₂) ₂ -O-	
22	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-	
23	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-	
24	-CH=CH-N(CH ₃)-	
25	-(CH ₂) ₃ -S-	
26	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-S-	
27	-(CH ₂) ₃ -O-	
28	-(CH ₂) ₅ -	
29	-C ₆ H ₄ -O-	
30	-N=C(SCH ₃)-S-	
31	-C ₆ H ₄ -NH-	
32		

【0052】

(e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号記載のロフィンダイマー類、例えば、2, 2' - ビス (o-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-ブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, p-ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (m-メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, o' - デジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0053】

(f) ケトオキシムエステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (f) ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンスルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0054】

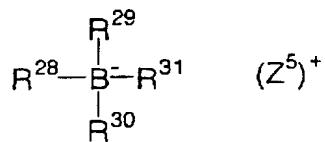
(g) ボレート化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (g) ボレート化合物の例としては、下記一般式 (5) で表される化合物を挙げることができる。

【0055】

【化13】

一般式（5）



【0056】

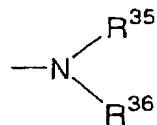
（一般式（5）中、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹は互いに同一でも異なっていてもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹のうち、少なくとも1つは置換若しくは非置換のアルキル基である。（Z⁵）⁺はアルカリ金属カチオン又は第4級アンモニウムカチオンを示す。）

【0057】

上記R²⁸～R³¹のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1～18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子（例えば、-Cl、-Brなど）、シアノ基、ニトロ基、アリール基（好ましくは、フェニル基）、ヒドロキシ基、-COOR³²（ここでR³²は、水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す）、-OCOR³³又は-OR³⁴（ここでR³³、R³⁴は炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す）、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【0058】

【化14】



【0059】

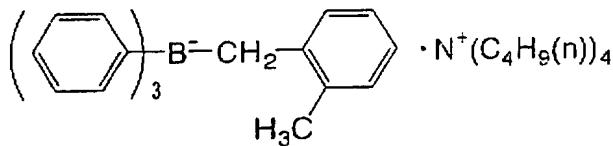
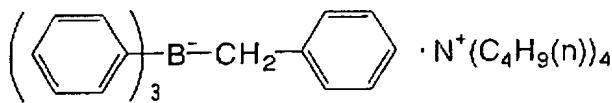
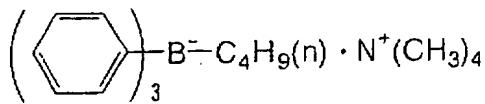
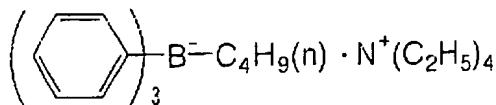
(式中、R³⁵、R³⁶は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)

【0060】

上記R²⁸～R³¹のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記R²⁸～R³¹のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記R²⁸～R³¹のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記R²⁸～R³¹の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

【0061】

【化15】



【0062】

(h) アジニウム化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (h) アジニウム塩化合物としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号並びに特公昭46-42363号記載のN-O結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0063】

(i) 活性エステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (i) 活性エステル化合物としては、特公昭62-6223記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

【0064】

(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

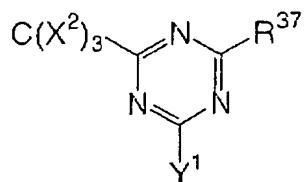
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (j) 炭素ハロゲン

結合を有する化合物としては、下記一般式（6）から（12）のものを挙げることができる。

【0065】

【化16】

一般式（6）



【0066】

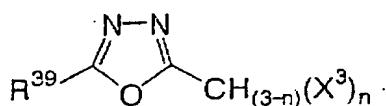
上記一般式（6）で表される化合物。

（一般式（6）中、 X^2 はハロゲン原子を表わし、 Y^1 は $-\text{C}(\text{X}^2)_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{38}$ 、 $-\text{NR}^{38}$ 、 $-\text{OR}^{38}$ を表わす。ここで R^{38} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また、 R^{37} は $-\text{C}(\text{X}^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。）

【0067】

【化17】

一般式（7）



【0068】

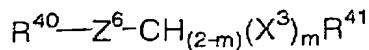
上記一般式（7）で表される化合物。

（一般式（7）中、 R^{39} は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシル基、ニトロ基又はシアノ基であり、 X^3 はハロゲン原子であり、 n は1～3の整数である。）

【0069】

【化18】

一般式（8）



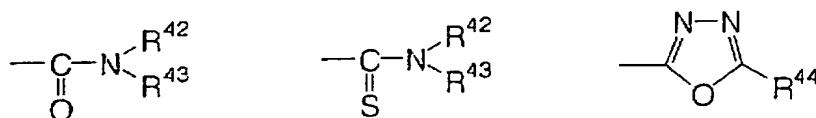
【0070】

上記一般式（8）で表される化合物。

（一般式（8）中、R⁴⁰は、アリール基又は置換アリール基であり、R⁴¹は、以下に示す基又はハロゲンであり、Z⁶は-C(=O)-、-C(=S)-又は-SO₂-である。また、X³はハロゲン原子であり、mは1又は2である。）

【0071】

【化19】



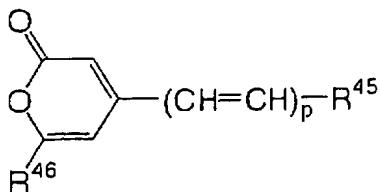
【0072】

（式中、R⁴²、R⁴³はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、R⁴⁴は一般式（6）中のR³⁸と同じである。）

【0073】

【化20】

一般式（9）



【0074】

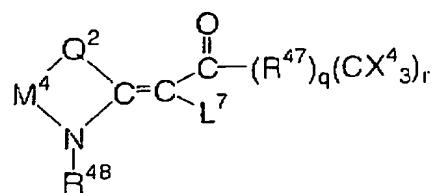
上記一般式（9）で表される化合物。

（一般式（9）中、R⁴⁵は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、R⁴⁶は炭素原子1～3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、pは1、2又は3である。）

【0075】

【化21】

一般式（10）



【0076】

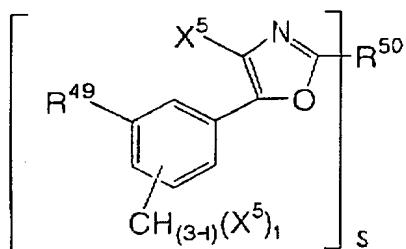
上記一般式（10）で表わされるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

（一般式（10）中、L⁷は水素原子又は式：CO—(R⁴⁷)_q(C(X⁴)₃)_rの置換基であり、Q²はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1,2-イレン基、1,2-フェニレン基又はN-R基であり、M⁴は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1,2-アリーレン基であり、R⁴⁸はアルキル基、アラルキル基又はアルコキシアルキル基であり、R⁴⁷は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、X⁴は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、q=0及びr=1であるか又はq=1及びr=1又は2である。）

【0077】

【化22】

一般式 (11)



【0078】

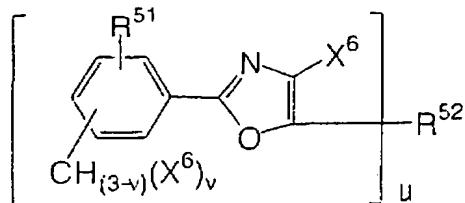
上記一般式 (11) で表わされる 4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチルフェニル)-オキサゾール誘導体。

(一般式 (11) 中、 X^5 はハロゲン原子であり、 t は 1 ~ 3 の整数であり、 s は 1 ~ 4 の整数であり、 R^{49} は水素原子又は $CH_{3-t}X^5t$ 基であり、 R^{50} は s 値の置換されていてもよい不飽和有機基である)

【0079】

【化23】

一般式 (12)



【0080】

上記一般式 (12) で表わされる 2-(ハロゲノメチルフェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体。

(一般式 (12) 中、 X^6 はハロゲン原子であり、 v は 1 ~ 3 の整数であり、 u は 1 ~ 4 の整数であり、 R^{51} は水素原子又は $CH_{3-v}X^6v$ 基であり、 R^{52} は u 値の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

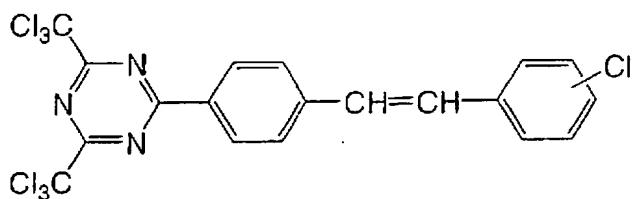
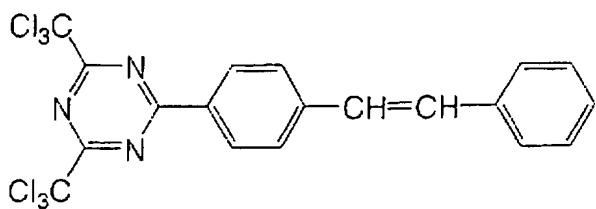
【0081】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若

林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、例えば、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロルエチル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン)、2-(アセナフト-5-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0082】

【化24】

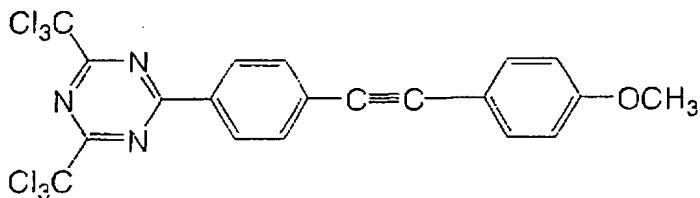
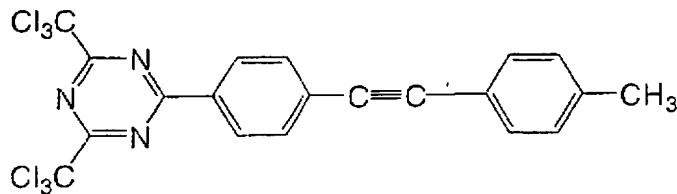
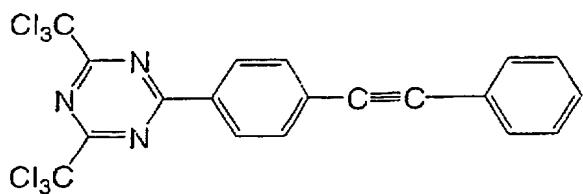


【0083】

また、F. C. Schaefer 等による J. Org. Chem. 29, 1527 (1964) 記載の化合物、例えば、2-メチル-4, 6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0084】

【化25】

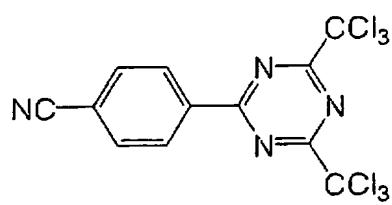
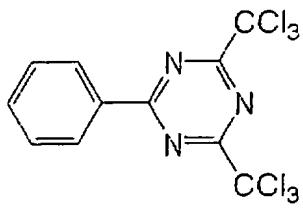
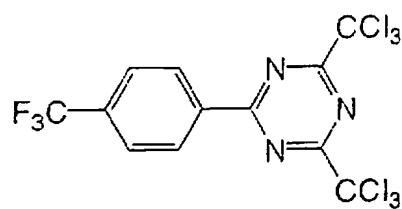


【0085】

更に、特開平5-281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0086】

【化26】

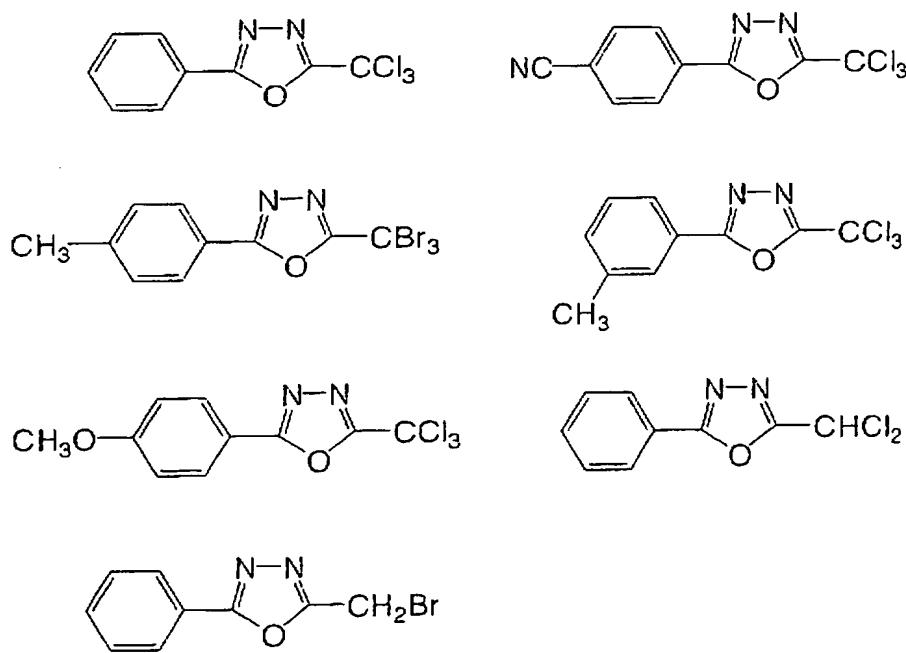


【0087】

或いは更に、M. P. Hutt、E. F. Elslager 及び L. M. Herbel 著「Journal of Heterocyclic Chemistry」第7巻 (No. 3)、第511頁以降 (1970年) に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0088】

【化27】



【0089】

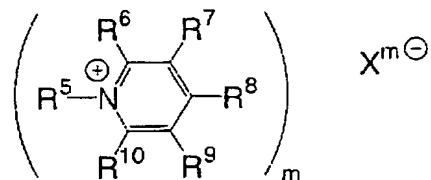
(k) ピリジウム類化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (k) ピリジウム類化合物の例としては、下記一般式 (13) で表される化合物を挙げができる。

【0090】

【化28】

一般式(13)



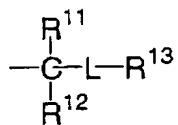
【0091】

(一般式(13)中、好ましくは、R⁵は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、又は置換アルキニル基を表し、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰は同一であっても異なるものであってもよく、水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機残基を表し、少なくとも一つは、下記一般式(14)で表される構造の基を有する。また、R⁵とR⁶、R⁵とR¹⁰、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰が互いに結合して環を形成してもよい。更に、Xは対アニオンを表す。mは1～4の整数を表す。)

【0092】

【化29】

一般式(14)



【0093】

(一般式(14)中、R¹²、R¹³はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基又は置換アルキニル基を表し、R¹¹は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、

置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基又は置換アミノ基を表す。また、R¹²とR¹³、R¹¹とR¹²、R¹¹とR¹³が互いに結合して環を形成してもよい。Lはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。)

【0094】

一般式(13)におけるR⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は、より好ましくは、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、スホナト基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、ホスフォノ基、置換ホスフォノ基、ホスフォナト基、シアノ基、ニトロ基、シリル基のいずれかであるものを使用することができる。また、R⁵とR⁶、R⁵とR¹⁰、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰が互いに結合して環を形成してもよい。

【0095】

次に、一般式(13)における、R⁵の好ましい例について詳述する。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、又は置換アルキニル基の好ましい例を以下に示す。

【0096】

アルキル基としては炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基等を挙げができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0097】

置換アルキル基は置換基とアルキレン基との結合により構成され、置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子（-F、-Br、-Cl、-I）、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-

ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（-SO₃H）及びその共役塩基基（以下、スルホナト基と称す）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基（-SO₂NHSO₂（alky1））及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモイル基（-SO₂NHSO₂（allyl））及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基（-CONHSO₂（alky1））及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基（-CONHSO₂（allyl））及びその共役塩基基、アルコキシシリル基（-Si(Oalkyl)₃）、アリーロキシシリル基（-Si(Oallyl)₃）、ヒドロキシシリル基（-Si(OH)₃）及びその共役塩基基、ホスホノ基（-PO₃H₂）及びその共役塩基基（以下、ホスホナト基と称す）、ジアルキルホスホノ基（-PO₃(alkyl)₂）、ジアリールホスホノ基（-PO₃(aryl)₂）、アルキルアリールホスホノ基（-PO₃(alkyl)(aryl)）、モノアルキルホスホノ基（-PO₃H(alkyl)）及びその共役塩基基（以後、アルキルホスホナト基と称す）、モノアリールホスホノ基（-PO₃H(aryl)）及びその共役塩基基（以後、アリールホスホナト基と称す）、ホスホノオキシ基（-PO₃H₂）及びその共役塩基基（以後、ホスホナトオキシ基と称す）、ジアルキルホスホノオキシ基（-PO₃(alkyl)₂）、ジアリールホスホノオキシ基（-PO₃(aryl)₂）、アルキルアリールホスホノオキシ基（-PO₃(alkyl)(aryl)）、モノアルキルホスホノオキシ基（-PO₃H(alkyl)）及びその共役塩基基（以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す）、モノアリールホ

スホノオキシ基（ $-OP_3OH$ （ary1））及びその共役塩基基（以後、アリールホスホナトオキシ基と称す）、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0098】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキカルボニルフェニル基、エトキカルボニルフェニル基、フェノキカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基などを挙げることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

【0099】

上述のアシル基（ R^4CO- ）としては、 R^4 が水素原子及び上記のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を挙げることができる。

【0100】

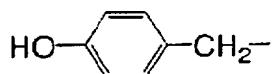
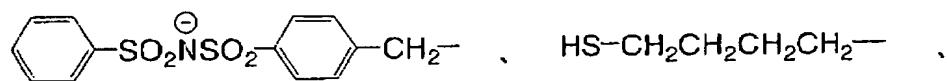
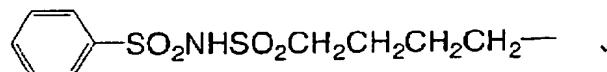
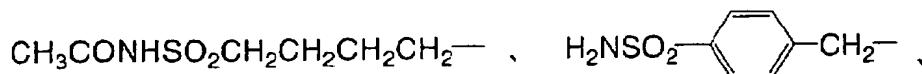
一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

【0101】

好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルブチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルフェニルメチル基、トリクロロメチルカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-（メトキシフェニル）カルバモイルエチル基、N-メチル-N-（スルホフェニル）カルバモイルメチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N, N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-（ホスホノフェニル）スルファモイルオクチル基

【0102】

【化30】



【0103】

ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェニルホスホノプロピル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシプロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等を挙げることができる。

【0104】

アリール基としては1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基等を挙げることができ、これらの中では、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0105】

置換アリール基は、置換基がアリール基に結合したものであり、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを持たせる。

ことができる。

【0106】

これらの置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-（メトキシフェニル）カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-（スルホフェニル）カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-（ホスホノフェニル）スルファモイルフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホノフェニル基、ジフェニルホスホノフェニル基、メチルホスホノフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホノフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

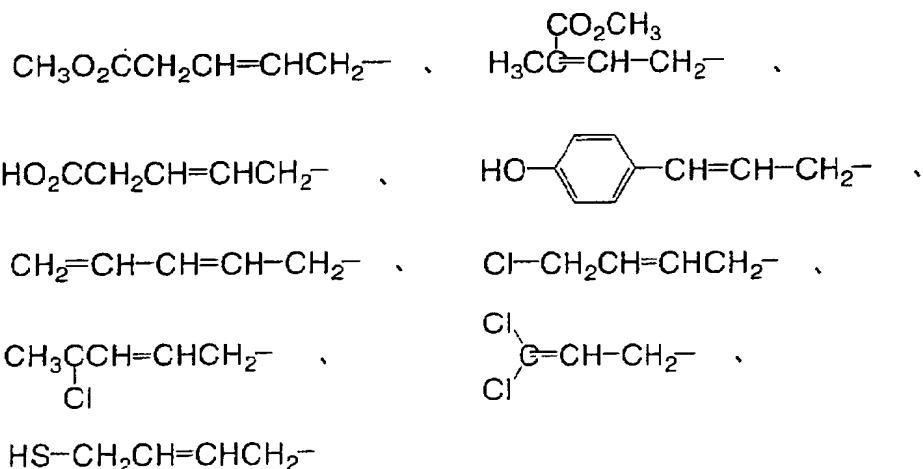
【0107】

アルケニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルケニル基は、置換基がアルケニル基の水素原子と置き換わり結合したものであり、この置

換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルケニル基は上述のアルケニル基を用いることができる。好ましい置換アルケニル基の例としては、

【0108】

【化31】



【0109】

等を挙げることができる。

アルキニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルキニル基は、置換基がアルキニル基の水素原子と置き換わり、結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルキニル基は上述のアルキニル基を用いることができる。

【0110】

次に、一般式(13)におけるR⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰のうちの、一般式(14)で表される構造以外の好ましい例について詳述する。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が好ましい。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基の好ましい例としては、前述のR⁵の例として挙げたものを挙げることができる。

【0111】

置換オキシ基(R¹⁴O⁻)としては、R¹⁴が水素を除く一価の非金属原子団であるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコキシ基

、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、並びにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基並びに、アリール基、置換アリール基として示したもの挙げができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基（R¹⁵CO-）としては、R¹⁵が、先に挙げたアルキル基、置換アルキル基、アリール基並びに置換アリール基のものを挙げができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基がより好ましい。

【0112】

好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメチルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、プロモフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等が挙げられる。

【0113】

置換チオ基（R¹⁶S-）としてはR¹⁶が水素原子を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい置換チオ基の例としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アシルチオ基を挙げができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置

換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルチオ基におけるアシル基（R¹⁵CO-）のR¹⁵は前述のとおりである。これらの中ではアルキルチオ基、並びにアリールチオ基がより好ましい。好ましい置換チオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、エトキシエチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、メトキシカルボニルチオ基等が挙げられる。

【0114】

置換アミノ基（R¹⁷NH-、（R¹⁸）（R¹⁹）N-）としては、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹が水素原子を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。置換アミノ基の好ましい例としては、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N、N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N'，N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N'，N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N'，N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N'，N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N'，N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリロキシカルボニルアミノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基におけるアシル基（R¹⁵CO-）のR¹⁵は前

述のとおりである。

【0115】

これらのうち、より好ましいものとしては、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、アシルアミノ基が挙げられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

【0116】

置換カルボニル基 ($R^{20}-CO-$) としては、 R^{20} が一価の非金属原子団のものを使用できる。置換カルボニル基の好ましい例としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N-N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。

【0117】

これらのうち、より好ましい置換基としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N', N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基が挙げられ、更により好ましいものとしては、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基並びにアリロキシカルボニル基が挙げられる。好ましい置換カルボニル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、N-メチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

【0118】

置換スルフィニル基 ($R^{21}-SO-$) としては R^{21} が一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい例としては、アルキルスルフィニル基、アリールスル

フィニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを持げることができる。これらのうち、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基が挙げられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシルスルフィニル基、ベンジルスルフィニル基、トリルスルフィニル基等が挙げられる。

【0119】

置換スルホニル基 ($R^{25}-SO_2-$) としては、 R^{25} が一価の非金属原子団のものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを持げることができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基等が挙げられる。

【0120】

スルホナト基 (SO_3^-) は前述のとおり、スルホ基 ($-SO_3H$) の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類（アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等）、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0121】

置換ホスホノ基とはホスホノ基上の水酸基の一つ若しくは二つが他の有機オキソ基によって置換されたものを意味し、好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、アルキルアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、モノアリールホスホノ基が挙げられる。これらの中ではジアルキ

ルホスホノ基、並びにジアリールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等が挙げられる。

【0122】

ホスホナト基 ($-PO_3^{2-}$ 、 $-PO_3H^-$) とは前述のとおり、ホスホノ基 ($-PO_3H_2$) の、酸第一解離若しくは、酸第二解離に由来する共役塩基陰イオン基を意味する。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等) 、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0123】

置換ホスホナト基とは前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキソ基に置換したものの共役塩基陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基 ($-PO_3H$ (alkyl)) 、モノアリールホスホノ基 ($-PO_3H$ (aryl)) の共役塩基を挙げることができる。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等) 、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0124】

シリル基 ((R²³) (R²⁴) (R²⁵) Si-) としては、R²³、R²⁴、R²⁵が一価の非金属原子団のものを使用できるが、好ましい例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基のものを挙げることができる。好ましいシリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリブチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等を挙げができる。

【0125】

以上に、挙げたR⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰の例の内、より好ましいものとしては、水素原子、ハロゲン原子 ($-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$) 、アルキル基、置

換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換オキシ基、置換チオ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、スルホナト基、シアノ基が挙げられ、更により好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換カルボニル基を挙げることができる。

【0126】

次に、R⁵とR⁶、R⁵とR¹⁰、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰が互いに結合して環を形成する場合の例を示す。このような例としては、R⁵とR⁶、R⁵とR¹⁰、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰が互いに結合して飽和、若しくは不飽和の脂肪族環を形成するものを挙げることができ、好ましくは、これが結合している炭素原子と共同して、5員環、6員環、7員環及び8員環の脂肪族環を形成するものを挙げることができる。更に、より好ましくは、5員環、6員環の脂肪族環を挙げができる。また、これらは更に、これらを構成する炭素原子上に置換基を有していてもよい（置換基の例としては、先にR⁸、R¹の例として挙げた、置換アルキル基における置換基の例を挙げができる）、また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子、窒素原子等）で置換されていてもよい。また更に、この脂肪族環の一部が芳香族環の一部を形成していてもよい。これらの好ましい具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロ-1,3-ジオキサペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロ-1,3-ジオキサペンテン環、シクロ-1,3-ジオキサヘキセン環、シクロヘキサジエン環、ベンゾシクロヘキセン環、ベンゾシクロヘキサジエン環、テトラヒドロピラノン環等を挙げができる。

【0127】

次に、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰が互いに結合して芳香族環を形成する例としては、これらが結合する炭素原子を含むピリジン環と協同して、キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環、フェナントリジン環、ベンズキノリン環、ベンズイソキノリン環をなすものを挙げることができ、より好ましくはキノリン環をなすものが挙げられる。また、これらは構成する炭素原子上に置換基を有していてもよい（置換基の例としては、前述の置換アルキル基上の置換

基を挙げることができる)。

[0 1 2 8]

次に、一般式（14）におけるR₁₂、R₁₃の好ましい例について詳述する。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が好ましい。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、並びに置換アルキニル基の好ましい例としては、前述のR₅の例として挙げたものを挙げることができる。R₁₂、R₁₃のより好ましいものは、水素原子、アルキル基である。

[0 1 2 9]

次に、一般式（14）におけるR¹¹の好ましい例について詳述する。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、並びに置換アミノ基の好ましい例としては、前述のR⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰の例として挙げたものを挙げることができる。R¹¹のより好ましいものは、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基である。

[0 1 3 0]

また、R12とR13、R11とR12、R11とR13が互いに結合して飽和又は不飽和の脂肪族環を形成してもよく、好ましくは、これが結合している炭素原子と共同して、5員環、6員環、7員環及び8員環の脂肪族環を形成するものを挙げることができる。更に、より好ましくは、5員環、6員環の脂肪族環を挙げることができる。また、これらは更に、これらを構成する炭素原子上に置換基を有してもよく（置換基の例としては、先に挙げた、置換アルキル基における置換基の例を挙げることができる）、また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子、窒素原子等）で置換されていてもよい。また更に、この脂肪族環の一部が芳香族環の一部を形成していてもよい。これらの好ましい具体例としては、シクロペタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロ-1,3-ジオキサペタン環、シクロペントン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロ-1,3-ジオキサペントン環

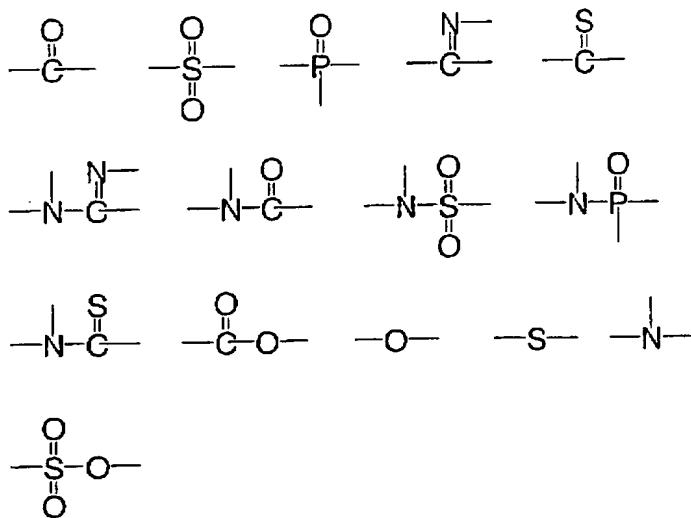
、シクロ-1, 3-ジオキサヘキセン環、シクロヘキサジエン環、ベンゾシクロヘキセン環、ベンゾシクロヘキサジエン環、ペルヒドロピラノン環等を挙げることができる。

【0131】

次に、一般式(14)におけるLについて説明する。Lはヘテロ原子を含む2価の連結基を表し、具体的には以下の部分構造を有するものである。

【0132】

【化32】

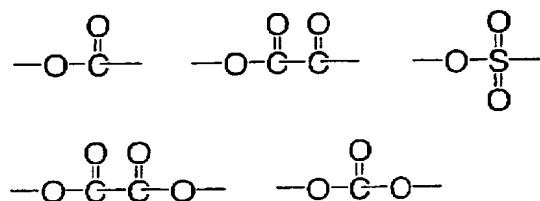


【0133】

ここで、「以下の部分構造を有する」とは、連結基、或いは末端基としてのLが上記部分構造を少なくとも1つ有することを意味し、上記部分構造を複数有するものであってもよい。従って、Lは、上記部分構造自体であってもよく、更にこれらを複数個連結した基、或いは、上記部分構造と他の炭化水素基等をとを連結した基等であってもよい。特に好ましいL'の具体例としては、以下に示す構造が挙げられる。

【0134】

【化33】



【0135】

次に、一般式（13）における対アニオン X^{m-} の好ましい例について詳述する。 X^{m-} の好ましい例としては、ハロゲン化物イオン（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ）、スルホン酸イオン、有機ホウ素アニオン、過塩素酸イオン（ ClO_4^- ）並びに一般式（a）又は（b）で表されるアニオンが挙げられる。

【0136】



（一般式（a）、（b）中、Mは、ホウ素原子、リン原子、砒素原子、又はアンチモン原子を表し、Xは、ハロゲン原子を表し、rは4～6の整数を表す。）

【0137】

スルホン酸イオンの好ましい例としては、メタノスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン（ TsO^- ）、p-スチレンスルホン酸イオン、 β -ナフトキノン-4-スルホン酸イオン、アントラキノン-1, 5-ジスルホン酸イオン、アントラキノン-1, 8-ジスルホン酸イオン、アントラキノン-1-スルホン酸イオン、アントラキノン-2-スルホン酸イオン、キノリン-8-スルホン酸イオン、ヒドロキノンスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、1-ナフタレンスルホン酸イオン、2-ナフタレンスルホン酸イオン、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸イオン、2-ナフトール-6-スルホン酸イオン、ジブチルナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸イオン、m-ベンゼンジスルホン酸イオン、p-フェノールスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸イオン、4-ア

セチルベンゼンスルホン酸イオン、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸イオン、0-ベンズアルデヒドスルホン酸イオン、ジフェニルアミン-4-スルホン酸イオン、ベンズアルデヒド-2, 4-ジスルホン酸イオン、メシチレンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、クロロスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸イオン等が挙げられる。

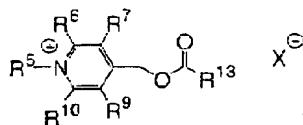
【0138】

以下に、一般式(13)で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

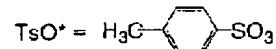
【0139】

【表2】

(A型)

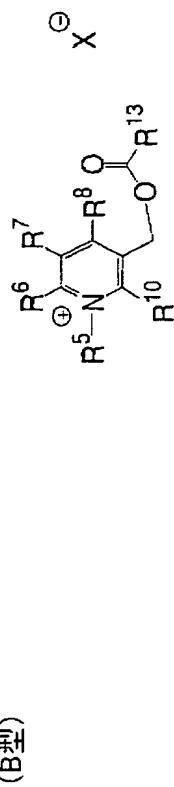


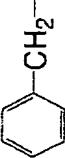
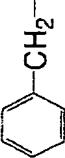
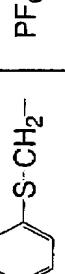
	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁹	R ¹⁰	R ¹³	X
II-1		H	H	H	H	Ph-	PF ₆
II-2	H-	H	H	H	H	Ph-	Cl
II-3	CH ₃ -	H	H	H	H	Ph-	TsO ⁺
II-4	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	Ph-	TsO ⁺
II-5		H	H	H	H	Ph-	BF ₄
II-6	CH ₃ -CH=CH-	H	H	H	H	CH ₃ O-phenyl	BF ₄
II-7	CH ₃ -CH≡CH-	H	H	H	H	CH ₃ O-phenyl	PF ₆
II-8	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	CF ₃ -phenyl	BF ₄
II-9	C ₆ H ₁₇ -	H	H	H	H		TsO ⁺
II-10		H	H	H	H		PF ₆
II-11		H	H	H	H		PF ₆
II-12		H	H	H	H		BF ₄
II-13	CF ₃ -phenyl-CH ₂ -	H	H	H	H		BF ₄
II-14	CF ₃ -phenyl-CH ₂ -	H	CH ₃	CH ₃	H		BF ₄
II-15		Cl	H	H	H		SbF ₆
II-16	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	(t)Bu-O-	TsO ⁺
II-17	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	(t)Bu-	TsO ⁺
II-18		H	H	H	H		BF ₄
II-19	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H		TsO ⁺

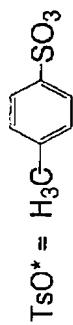


【0140】

【表3】

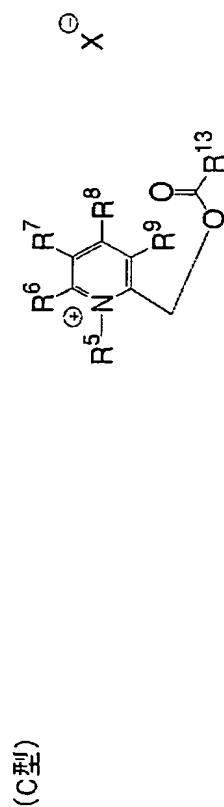


	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ¹⁰	R ¹³	X
II-20	C ₇ H ₁₅ —	H	H	H	H	(t)Bu—	TsO [*]
II-21	C ₇ H ₁₅ —	H	H	H	H	(t)Bu—	PF ₆
II-22		H	H	H	H	Ph—	BF ₄
II-23		H	H	H	H		PF ₆
II-24	CH ₃	H	H	H	H	Ph—	TsO [*]
II-25	C ₇ H ₁₅ —	CH ₃	H	H	CH ₃	Ph—	PF ₆
II-26	C ₇ H ₁₅ —	Cl	H	H	H	Ph—	BF ₄



【0141】

【表4】



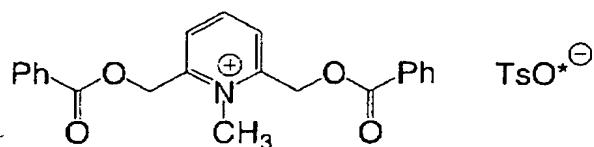
	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	R^{13}	X
II-27		H	H	H	H		PF_6^-
II-28		Cl	H	H			Br
II-29		H	H	H	H	$CH_3-CH=CH-$	PF_6^-
II-30		H	H	H	H	$CH_2=CH-CH_2-$	BF_4^-
II-31	CH_3	H	H	H	H	$Ph-$	ClO_4^-
II-32		H	H	H			SbF_6^-
II-33	CH_3	H	H	H		$C_5H_{11}-$	ClO_4^-
II-34	$C_7H_{15}-$	H	H	H	H		SbF_6^-

【0142】

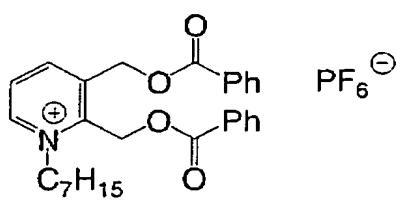
【化34】

(D型)

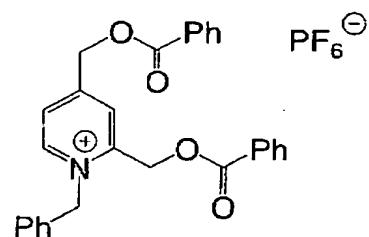
(II-35)



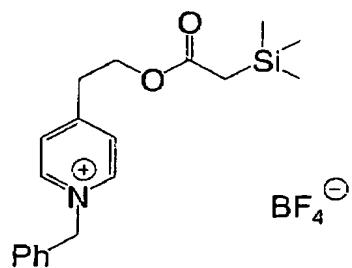
(II-36)



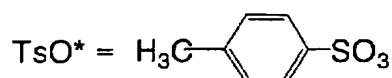
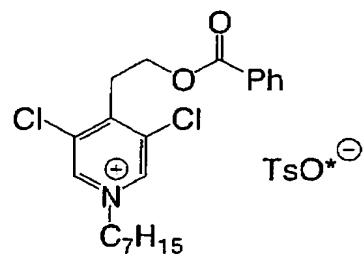
(II-37)



(II-38)



(II-39)

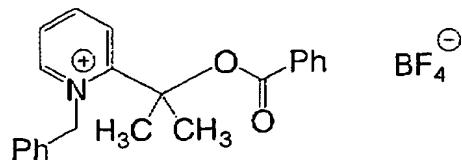


【0143】

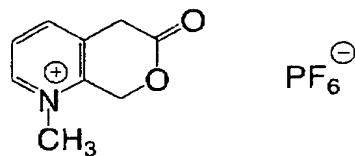
【化35】

(D型)

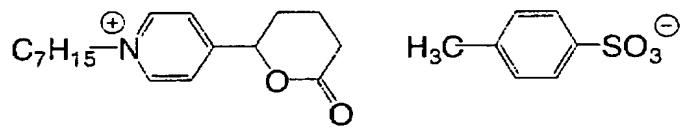
(II-40)



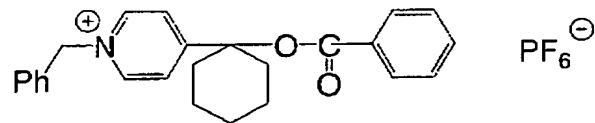
(II-41)



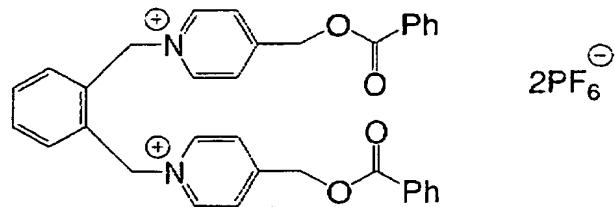
(II-42)



(II-43)



(II-44)



【0144】

【表5】



	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
II-45	Ph-CH ₂ -	H	H	-CH ₂ -O-C(=O)-Ph	H	H
II-46	Ph-CH ₂ -	Cl	H	-CH ₂ -O-C(=O)-Ph	H	H
II-47	Ph-CH ₂ -	H	CH ₃	-CH ₂ -O-C(=O)-Ph	H	H
II-48	C ₇ H ₁₅ -	H	H	-CH ₂ -O-C(=O)-CH ₃	H	H
II-49	C ₇ H ₁₅ -	H	H	-CH ₂ -O-C(=O)-Ph	H	H
II-50	CH ₃	H	H	-CH ₂ -O-C(=O)-C ₇ H ₁₅	H	H
II-51	C ₇ H ₁₅ -	H	H		-CH ₂ -O-C(=O)-Ph	H



【0145】

【表6】



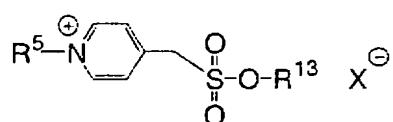
	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-52	—CH ₂ —	CH ₃	H	H	—CH ₂ —O—G—C=Ph	H	PF ₆
II-53	—CH ₂ —	H	H	H		—CH ₂ —O—G—C=Ph	PF ₆
II-54	—CH ₂ —	H	H	—O—G—C=Ph	H	H	BF ₄
II-55	—CH ₂ —	H	H	H		—CH ₂ —O—G—C=Ph	PF ₆
II-56	—CH ₂ —	H	H	—CH ₂ —O—C(=O)C ₆ H ₄ —OCH ₃	H	H	PF ₆
II-57	—CH ₂ —	H	H	—CH ₂ —O—C(=O)C ₆ H ₄ —CF ₃	H	H	BF ₄



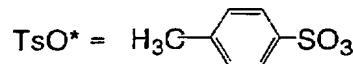
【0146】

【表 7】

(F型)



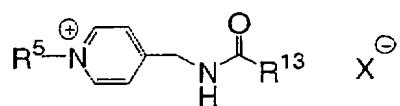
	R^5	R^{13}	X
II-58		Ph-	PF_6^-
II-59			TsO^*
II-60	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	Ph-	PF_6^-
II-61	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	$\text{C}_5\text{H}_{11}-$	PF_6^-
II-62		Ph-	TsO^*



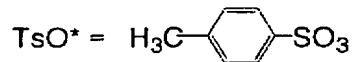
【0147】

【表8】

(G型)



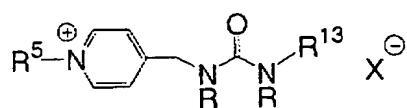
	R^5	R^{13}	R	X
II-63		$\text{CH}_3\text{---}$	H	PF_6
II-64		$\text{Ph}\text{---}$	H	PF_6
II-65	H	$\text{Ph}\text{---}$	CH_3	TsO^*
II-66	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{---}$	$\text{CH}_3\text{---}$	H	BF_4
II-67	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{---}$	$\text{Pr}\text{---}$	H	PF_6



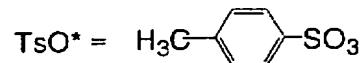
【0148】

【表9】

(H型)



	R^5	R^{13}	R	X
II-68		(n)Bu-	H	PF ₆
II-69		Ph-	CH ₃	PF ₆
II-70	C ₇ H ₁₅ -	Ph-	H	TsO [*]
II-71	C ₇ H ₁₅ -	CH ₃ O-	H	PF ₆
II-72	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃	BF ₄

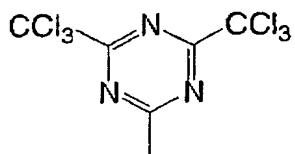
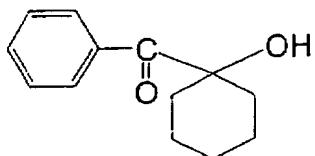
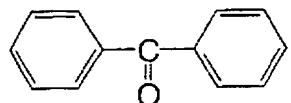


【0149】

これらの重合開始能を有する構造の中でも、下記に示す構造を有する芳香族ケトン類やトリアジン類が重合性基にペンドントされていることが好ましい。

【0150】

【化36】



【0151】

また、このような重合開始能を有する構造は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0152】

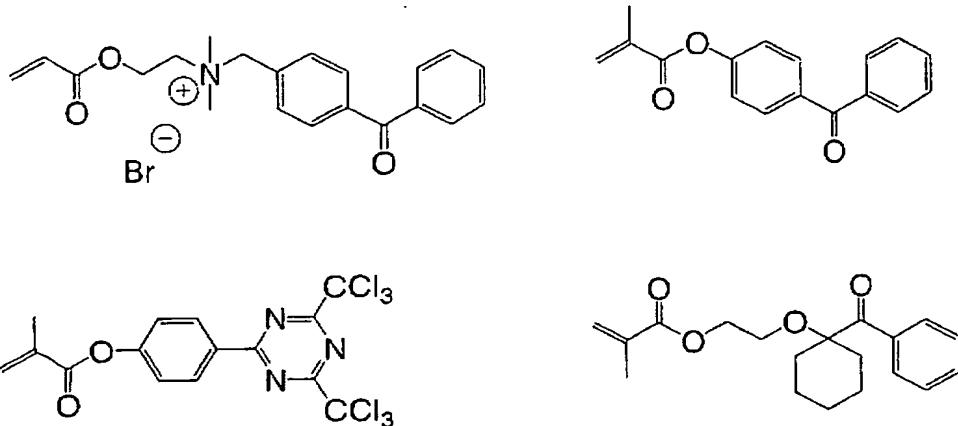
これらの重合開始能を有する構造をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0153】

本発明における重合開始能を有する官能基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0154】

【化37】



【0155】

(架橋性基を有する共重合成分)

本発明における特定重合開始ポリマーを構成する架橋性基を有する共重合成分としては、例えば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知の架橋性基（架橋反応に用いられる構造を有する官能基）がペンドントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基からなることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、架橋性基と、が共に存在する構造を有する。

【0156】

これらの従来公知の架橋性基の中でも、カルボン酸基（-COOH）、水酸基（-OH）、アミノ基（-NH₂）、イソシアネート基（-NCO）が重合性基にペンドントされていることが好ましい。

また、このような架橋性基は、1種のみが重合性基にペンドントされていてもよいし、2種以上がペンドントされていてもよい。

【0157】

これらの架橋性基をペンドントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成

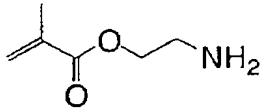
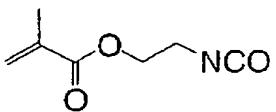
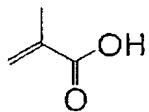
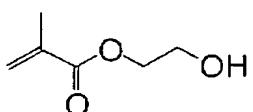
のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0158】

本発明における架橋性基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0159】

【化38】



【0160】

(その他の共重合成分)

本発明における特定重合開始ポリマーには、重合開始層の親／疎水性制御等のために、以下に示すような第3の共重合成分を用いてもよい。

この第3の共重合成分としては、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な化合物ならいかなる化合物も用いることができる。また、開始剤成分としてベンゾフェノン類などの水素引き抜きにより重合が開始する系では、共重合性成分としてイソプロピルメタクリレートをいれると、開始効率が上昇する。また、この第3の共重合成分は2種類以上用いてもよい。

【0161】

本発明における特定重合開始ポリマーにおいて、重合開始基を有する共重合成分（A）と、架橋性基を有する共重合成分（B）との共重合モル比としては、（A）が5モル%以上、かつ、（B）が10モル%以上であることが好ましく、（A）が5～50モル%、かつ、（B）30～70モル%であることがより好ま

しく、(A)が10～20モル%、かつ、(B)30～40モル%であることが更に好ましい。ここで、重合開始基が5モル%よりも少ない場合、重合開始機能が制限されるため重合性が低くなってしまう場合がある。また、架橋性基が10モル%よりも少ない場合、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる場合がある。

【0162】

また、本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量は、1万～100万であることが好ましく、1万～500万であることがより好ましく、10万～100万であることが更に好ましい。本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量が1万より小さいと、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる場合がある。

【0163】

これら上述の共重合成分を、共重合させることで本発明における特定重合開始ポリマーを合成することができる。

以上、本発明における特定重合開始ポリマーについて説明したが、特定重合開始ポリマーが共重合により合成されることに限定されるわけではなく、例えば、側鎖に重合開始基を有するポリマーを合成し、その後、そのポリマー内に、適量の架橋性基を導入することで、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。

【0164】

〔特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層〕

本発明において、特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化する方法としては、特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法、及び架橋剤を併用する方法があり、架橋剤を用いることが好ましい。特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法としては、例えば、架橋性基が-NCOである場合、熱をかけることにより自己縮合反応が進行する性質を利用したものである。この自己縮合反応が進行することにより、架橋構造を形成することができる。

【0165】

また、架橋剤を併用する方法に用いられる架橋剤としては、特定重合開始ポリ

マー中の架橋性基との組み合わせを考慮すれば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知のものを用いることができる。

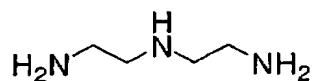
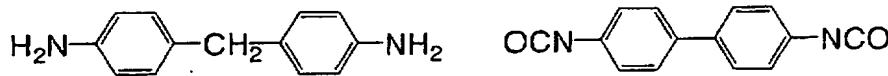
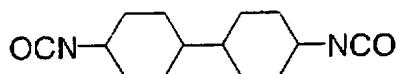
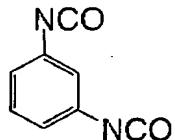
特定重合開始ポリマー中の架橋性基と架橋剤との好ましい組み合わせとしては、(架橋性基、架橋剤) = (−COOH, 多価アミン)、(−COOH, 多価アジリジン)、(−COOH, 多価イソシアネート)、(−COOH, 多価エポキシ)、(−NH₂, 多価シソシアネート)、(−NH₂, アルデヒド類)、(−NCO, 多価アミン)、(−NCO, 多価イソシアネート)、(−NCO, 多価アルコール)、(−NCO, 多価エポキシ)、(−OH, 多価アルコール)、(−OH, 多価ハロゲン化化合物)、(−OH, 多価アミン)、(−OH, 酸無水物)が挙げられる。中でも、架橋の後にウレタン結合が生成し、高い強度の架橋が形成可能であるという点で、(官能基、架橋剤) = (−OH, 多価イソシアネート)が、更に好ましい組み合わせである。

【0166】

本発明における架橋剤の具体例としては、以下に示す構造のものが挙げられる。

【0167】

【化39】

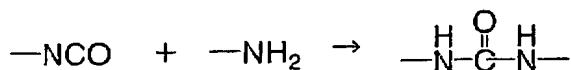
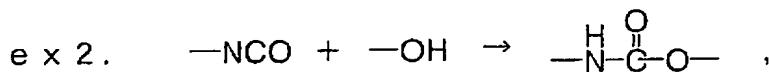
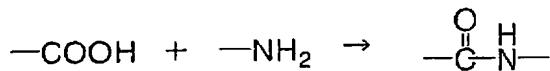
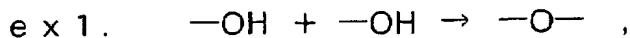


【0168】

このような架橋剤は、重合開始層の成膜の際、上述の特定重合開始ポリマーを含有する塗布液に添加される。その後、塗膜の加熱乾燥時の熱により、架橋反応が進行し、強固な架橋構造を形成することができる。より詳細には、下記の ex 1. で示される脱水反応や ex 2. で示される付加反応により架橋反応が進行し、架橋構造が形成される。

【0169】

【化40】



【0170】

また、塗布液中の架橋剤の添加量としては、特定重合開始ポリマー中に導入されている架橋性基の量により変化するが、通常、架橋性基のモル数に対して0.01～5.0当量であることが好ましく、0.01～1.0当量であることがより好ましく、0.5～3当量であることが更に好ましい。架橋剤の添加量がこの上限値より少ない場合、架橋度合が低くなり、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる。また、架橋剤の添加量がこの上限値より多い場合、未反応の架橋成分が重合開始層中に残留し、モノマー溶液に溶出するなどして重合反応に悪影響を与える。

【0171】

[基材]

本発明において、上記重合開始層が設けられる基材には、特に制限はなく、寸度的に安定な板状物であり、必要な可撓性、強度、耐久性等を満たせばいずれの

ものも使用できるが、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙若しくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0172】

本発明に用いられる基材としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましい。更に、アルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムも好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は10重量%以下であることが好ましい。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0173】

（基材の表面性状）

親水性表面が形成される基材は、親水性表面の親水性の向上、或いは、その上に設けられる画像形成層との密着性の観点から、親水性表面が形成される面が粗面化されたものを用いることが好ましい。以下に、本発明で用いられる基材表面

(固体表面) の好ましい表面性状の例について説明する。

本発明に用いられる基材の好ましい粗面化の状態としては、2次元粗さパラメータの中心線平均粗さ (R_a) が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、最大高さ (R_y) が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、十点平均粗さ (R_z) が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、凹凸の平均間隔 (S_m) が $5 \sim 80 \mu\text{m}$ 、局部山頂の平均間隔 (S) が $5 \sim 80 \mu\text{m}$ 、最大高さ (R_t) が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、中心線山高さ (R_p) が $1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、中心線谷深さ (R_v) が $1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲が挙げられ、これらのひとつ以上の条件を満たすものが好ましく、全てを満たすことがより好ましい。

【0174】

上記2次元粗さパラメータは以下の定義に基づくものである。

中心線平均粗さ (R_a)：粗さ曲線から中心線の方向に測定長さ L の部分を抜き取り、この抜き取りの中心線と粗さ曲線との偏差の絶対値を算術平均した値。

最大高さ (R_y)：粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の山頂線と谷底線の間隔を、粗さ曲線の縦倍率の方向に測定した値。

十点平均粗さ (R_z)：粗さ曲線からその平均値の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線から縦倍率の方向に測定した、最も高い山頂から5番目までの山頂の標高 (Y_P) の絶対値の平均値と、最も低い谷底から5番目までの谷底の標高 (Y_v) の絶対値の平均値との和をマイクロメートル (μm) で表した値。

【0175】

凹凸の平均間隔 (S_m)：粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分において一つの山及びそれに隣り合う一つの谷に対応する平均線の和を求め、この多数の凹凸の間隔の算術平均値をマイクロメートル (μm) で表した値。

局部山頂の平均間隔 (S)：粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分において隣り合う局部山頂間に對応する平均線の長さを求め、この多数の局部山頂の間隔の算術平均値をマイクロメートル (μm) で表した値。

最大高さ (R_t)：粗さ曲線から基準長さだけ抜き取った部分の中心線に平行な2直線で抜き取り部分を挟んだときの2直線の間隔の値。

中心線山高さ (R_p)：粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ L を抜き取り、この抜き取り部分の中心線に平行で最高の山頂を通る直線との間隔の値。

中心線谷深さ (R_v)：粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ L の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線に平行で最深の谷底を通る直線との間隔の値。

【0176】

〔重合開始層の成膜〕

本発明における重合開始層は、上述の基材上に、特定重合開始ポリマーを適当な溶剤に溶解し、調製した塗布液を塗布などにより配置し、溶剤を除去し、架橋反応が進行することにより成膜する。

【0177】

(溶媒)

重合開始層を塗布する際に用いる溶媒は、上述の特定重合開始ポリマーが溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点40℃～150℃程度のものを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液

中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

【0178】

重合開始層の塗布量は、乾燥後の重量で、0.1～20g/m²が好ましく、更に、1～15g/m²が好ましい。塗布量0.1g/m²未満では十分な重合開始能を発現できず、グラフト重合が不十分となり、所望の強固なグラフト構造が得られない懸念があり、塗布量が20g/m²を超えると膜性が低下する傾向になり、膜剥がれを起こしやすくなるため、いずれも好ましくない。

【0179】

[親水性表面の形成]

本発明において、親水性表面の形成は、上記重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させる方法で行なわれる。

[グラフト重合]

本発明において、上記重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させる方法には、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いる。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に結合及び重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。また、本発明におけるグラフト重合は、高分子化合物鎖上の活性種に、所望のポリマーを結合させてなるグラフト重合体を合成する方法も含むものである。本発明においては、活性種が与えられる高分子化合物が、上述の特定重合開始ポリマーとなる。

【0180】

グラフト重合は、通常、基材を構成するP E Tなどの高分子表面を直接、プラズマ、若しくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させて重合開始能を発現させ、その後、その活性表面と親水性官能基を有するモノマーとを反応させることによりグラフトポリマー表面層、即ち、親水性表面を得ることができる。本発明においては、基材表面に予め重合開始層を形成するため、このような活性点の形成が低エネルギーで容易に行うことができ、且つ、生成する活性点も多いため、簡易な方法により、より高い親水性を有する表面を形成することができる。

【0181】

〔重合開始層に活性種を与えるためのエネルギー付与〕

重合開始層、すなわち、該重合開始層を構成する特定重合開始ポリマーに、活性種を与えるためのエネルギー付与方法には特に制限はなく、重合開始層中の重合開始基を活性化させ、その活性種に重合性基を有する親水性化合物を結合（及び重合）させ得るエネルギーを付与できる方法であれば、例えば、サーマルヘッドによる加熱、露光等の活性光線照射により書き込みなど、いずれも使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する手段を用いることが好ましい。

即ち、エネルギー付与に使用し得る活性光線としては、紫外線、可視光、赤外光が挙げられるが、これらの活性光線の中でも、紫外線、可視光が好ましく、重合速度に優れるという点から紫外線が特に好ましい。活性光線の主たる波長が250 nm以上800 nm以下であることが好ましい。

光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、蛍光ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タンゲステン白熱ランプ、太陽光などがあげられる。

活性光線の照射の所要時間は目的とする親水化度及び使用する光源により異なるが、通常数秒～24時間である。

【0182】

以下、本発明におけるグラフト重合を用いた親水性表面の作成方法について説明する。

グラフト重合を用いた親水性表面の作成方法としては、大別すると、

1. 上述の重合開始層上に、重合性基を有する親水性ポリマーを含有する上層を設け、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性ポリマーを結合させる方法。
2. 上述の重合開始層を備える基材を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法。

とがある。

【0183】

「1. 重合開始層上に、重合性基を有する親水性ポリマーを含有する上層を設け

、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性ポリマーを結合させる方法」

この方法では、基材上に形成された前記重合開始層（以下、下層を称する場合がある。）上に、重合性基を有する親水性ポリマーを含有する上層（以下、適宜、単に上層と称する。）を配置し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該親水性ポリマーを直接結合させて、親水性層を形成するものである。

【0184】

（重合性基を有する親水性ポリマー）

上層に含まれる重合性基を有する親水性ポリマーとは、分子内に、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基が導入されたラジカル重合性基含有親水性ポリマーを指し、このラジカル重合性基含有親水性ポリマーは、重合性基を主鎖末端及び／又は側鎖に有することを要し、その双方に重合性基を有することが好ましい。以下、重合性基を（主鎖末端及び／又は側鎖に）有する親水性ポリマーを、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと称する。

【0185】

このようなラジカル重合性基含有親水性ポリマーは以下のようにして合成することができる。

合成方法としては、（a）親水性モノマーとエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーを共重合する方法、（b）親水性モノマーと二重結合前駆体を有するモノマーを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、（c）親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法、が挙げられる。これらの中でも、特に好ましいのは、合成適性の観点から、親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法である。

【0186】

また、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの合成に用いられる親水性モノマーとしては、（メタ）アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ヒドロキシエチル（メ

タ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ) アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ) アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ースルホエチル(メタ) アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ) アクリレートなどのカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基及びエーテル基などの親水性基を有するモノマーが挙げられる。

上層を構成するラジカル重合性基含有親水性ポリマーとしては、これらの親水性モノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて得られる親水性ホモポリマー若しくはコポリマーが挙げられる。

【0187】

(a) の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共に重合するエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、例えば、アリル基含有モノマーがあり、具体的には、アリル(メタ)アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

また、(b) の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共に重合する二重結合前駆体を有するモノマーとしては、2-(3-クロロ-1-オキソプロポキシ)エチルメタクリレートが挙げられる。

【0188】

更に、(c) の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性ポリマー中のカルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩と、水酸基及びエポキシ基などの官能基と、の反応を利用して不飽和基を導入するために用いられる付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルユーテル、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートなど挙げられる。

【0189】

また、上層に含まれるラジカル重合性基含有親水性ポリマーが、親水性マクロ

モノマーであってもよい。本発明において用いられるマクロモノマーの製造方法は、例えば、平成1年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」（編集者 山下雄也）の第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。

本発明で用いられる親水性マクロモノマーで特に有用なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロモノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルステレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロモノマー、（メタ）アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロモノマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロモノマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基若しくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロモノマーである。またポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本発明のマクロモノマーとして有用に使用することができる。

これらの親水性マクロモノマーのうち有用なものの分子量は、250～10万の範囲で、特に好ましい範囲は400～3万である。

【0190】

また、上層の形成にあたって、上記ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの他に、更に、親水性モノマーを添加してもよい。親水性モノマーを添加することにより、重合開始層と結合したラジカル重合性基含有親水性ポリマー（グラフト鎖）の側鎖の重合性基に、更に親水性グラフト鎖が結合することで、枝分かれ構造を有するグラフト鎖が形成される。これにより、運動性が高い親水性グラフトの形成密度、運動性ともに飛躍的に向上するため、更なる高い親水性が発現するものである。

この親水性モノマーの添加量は上層の全固形分に対し、0～60重量%が好ましい。60重量%以上では塗布性が悪く均一に塗布できないので不適である。

【0191】

(親水性モノマー)

上層を形成する際、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと併用するのに有用な、親水性モノマーとしては、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の荷電を有するモノマー、若しくは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有するか負の荷電に解離しうる酸性基を有するモノマーが挙げられるが、その他にも、例えば、水酸基、アミド基、スルホニアミド基、アルコキシ基、シアノ基などの非イオン性の基を有する親水性モノマーを用いることもできる。

本発明において、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーとの併用に、特に有用な親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。

【0192】

例えば、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン酸塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン(メタ)アクリレート、3-スルホプロピレン(メタ)アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基若しくはそれらの塩、2-トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基若しくはそれらの塩、などを使用することができる。また2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-メタク

リロイルオキシエナルカルバミン酸アスパラギン酸の如き分子中にアミノ酸骨格を有するモノマー、グリコキシエチルメタクリレートの如き分子中に糖骨格を有するモノマーなども有用である。

【0193】

(上層組成物用溶媒)

本発明において上層形成用の組成物に使用する塗布溶剤は、上層の主成分である前記ラジカル重合性基含有親水性ポリマーや親水性モノマーなどが溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0194】

必要に応じて溶剤に添加することのできる界面活性剤は、溶剤に溶解するものであればよく、そのような界面活性剤としては、例えば、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤や、n-ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（市販品としては、例えば、エマルゲン910、花王（株）製など）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（市販品としては、例えば、商品名「ツイーン20」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0195】

上層の塗布量は固形分換算で0.1～10g/m²であることが好ましく、特に1～5g/m²であることが好ましい。塗布量が0.1g/m²未満では、作製された親水性部材が十分な表面親水性を得ることができず、また、10g/m²を超えると均一な塗布膜が得にくいため、いずれも好ましくない。

【0196】

「2. 上述の重合開始層を備える基材を、重合性基を有する親水性化合物溶液に

浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合する方法】

この方法では、基材上に形成された前記重合開始層を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該親水性化合物を直接結合及び重合させて、親水性層を形成するものである。

なお、この方法で用いられる親水性化合物としては、下記に示す重合性基を有する親水性モノマーに加え、上記1.の方法にて用いられた重合性基を有する親水性ポリマー（親水性マクロマーを含む）を用いることができる。なお、親水性化合物として重合性基を有する親水性ポリマーを用いる場合、重合開始層に結合する際に、必ずしも重合反応を必要とするものではない。

【0197】

（重合性基を有する親水性モノマー）

この方法に用いられる重合性基を有する親水性モノマー（以下、重合性親水性モノマーと称する。）とは、分子内に、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基が導入され、かつ、親水性官能基を有するモノマーである。

この重合性親水性モノマーが有する親水性官能基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、アミノ基及びその塩、アミド基、水酸基、エーテル基、ポリオキシエチレン基などを挙げることができる。

【0198】

本発明において特に有用な親水性官能基を有する重合性親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。例えば、（メタ）アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン酸塩、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン（メタ）アクリレート

、3-スルホプロピレン（メタ）アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基若しくはそれらの塩、2-トリメチルアミノエチル（メタ）アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基若しくはそれらの塩、などである。

【0199】

（重合性基を有する親水性化合物溶液用溶媒）

この重合性親水性モノマー溶液に用いられる塗布溶剤は、重合性親水性モノマーを含む親水性化合物が溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したもののなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0200】

本発明においては、このようにして親水性表面を設けることができる。かかる親水性表面は、それを構成する親水性化合物がグラフト鎖として重合開始層と直接結合しているものであるため、優れた親水性を示すと共に、その親水性の耐久性にも優れたものとなる。

【0201】

親水性表面を形成する層（グラフトポリマー層）の膜厚は目的により選択できるが、一般的には $0.001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.01\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲が更に好ましく、 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。膜厚が薄すぎると耐キズ性が低下する傾向があり、厚すぎる場合にはインキ扱い性が悪化する傾向にある。

親水性表面の親水性が高い場合には、親水性表面を形成しているグラフトポリマーは支持体表面を完全に覆っている必要はない。公知の親水性支持体の表面に、更に親水性を高めるために、グラフト重合を用いてグラフトポリマーを導入する場合、グラフトポリマーが支持体の全表面積に対して0.1%以上導入されれば、有効な親水性向上効果が発現する。更に好ましくは、グラフトポリマーは支持体の全表面積に対して1%以上であり、10%以上であることがより好ましい。

【0202】

＜露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層＞

本発明の平版印刷版原版では、この支持体の親水性表面に、以下に説明するポジ型記録層を設けてなる。本発明の平版印刷版原版のポジ型記録層は、光を吸収し熱を発生する物質と、水不溶性かつアルカリ可溶性高分子化合物を含み、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大することを特徴とする。

以下、ポジ型記録層に用いられる各成分について説明する。

【0203】

[光を吸収し熱を発生する物質]

本発明に用いられる光を吸収し熱を発生する物質（以下、光熱変換剤と称する。）としては、記録に使用する光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができるが、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点から波長760nm～1200nmに吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料が好ましく挙げられる。

【0204】

本発明において光熱変換剤として使用される染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキソノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

【0205】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチル染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクアリリウム色素、英國特許434, 875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0206】

また、米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4, 327, 169号)記載のトリメチルチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチルチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0207】

また、染料として好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げができる。

【0208】

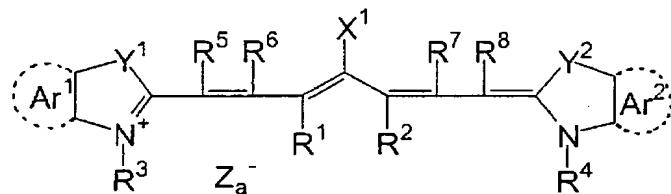
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。更に、下記一般式(a)～一般

式（e）で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式（a）で示されるシアニン色素は、本発明に用いられる重合性組成中で使用した場合に、高い重合活性を与え、かつ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0209】

【化41】

一般式（a）

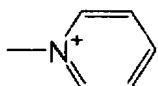


【0210】

一般式（a）中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂、X²-L¹又は以下に示す基を表す。ここで、X²は酸素原子又は、硫黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。

【0211】

【化42】



【0212】

R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、R¹及びR²は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、R¹とR²とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0213】

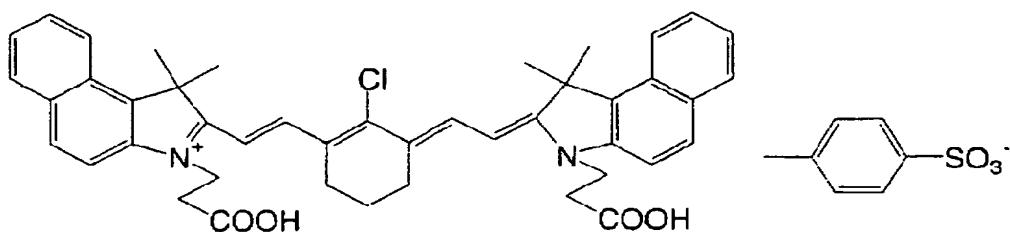
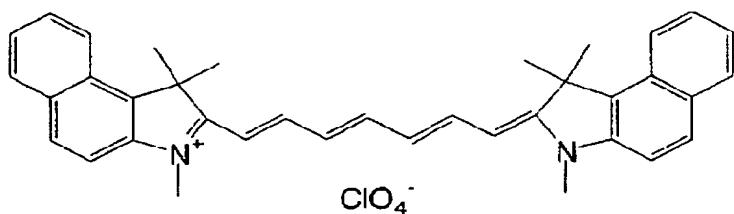
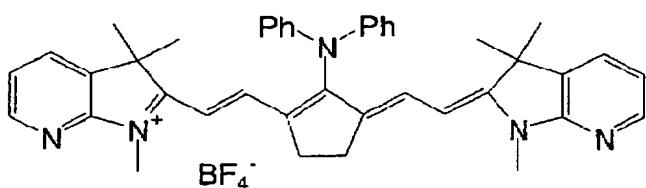
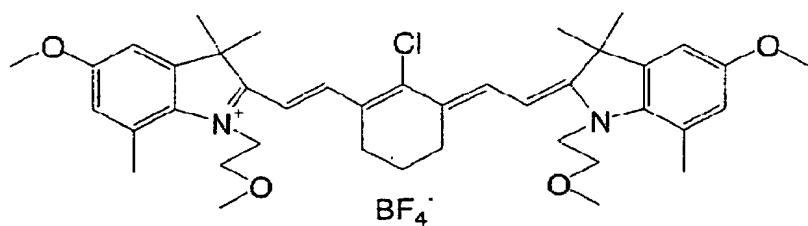
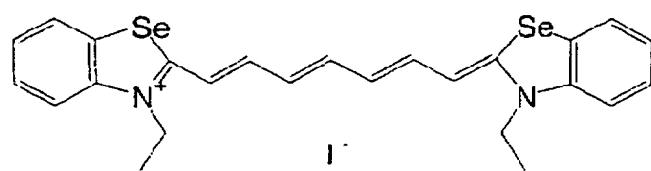
A_r¹、A_r²は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z_a⁻は、対アニオンを示す。ただし、R¹～R⁸のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z_a⁻は必要ない。好ましいZ_a⁻は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0214】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特願平11-310623号明細書の段落番号[0017]～[0019]、特願2000-224031号明細書の段落番号[0012]～[0038]、特願2000-211147号明細書の段落番号[0012]～[0023]に記載されたものを挙げができる。

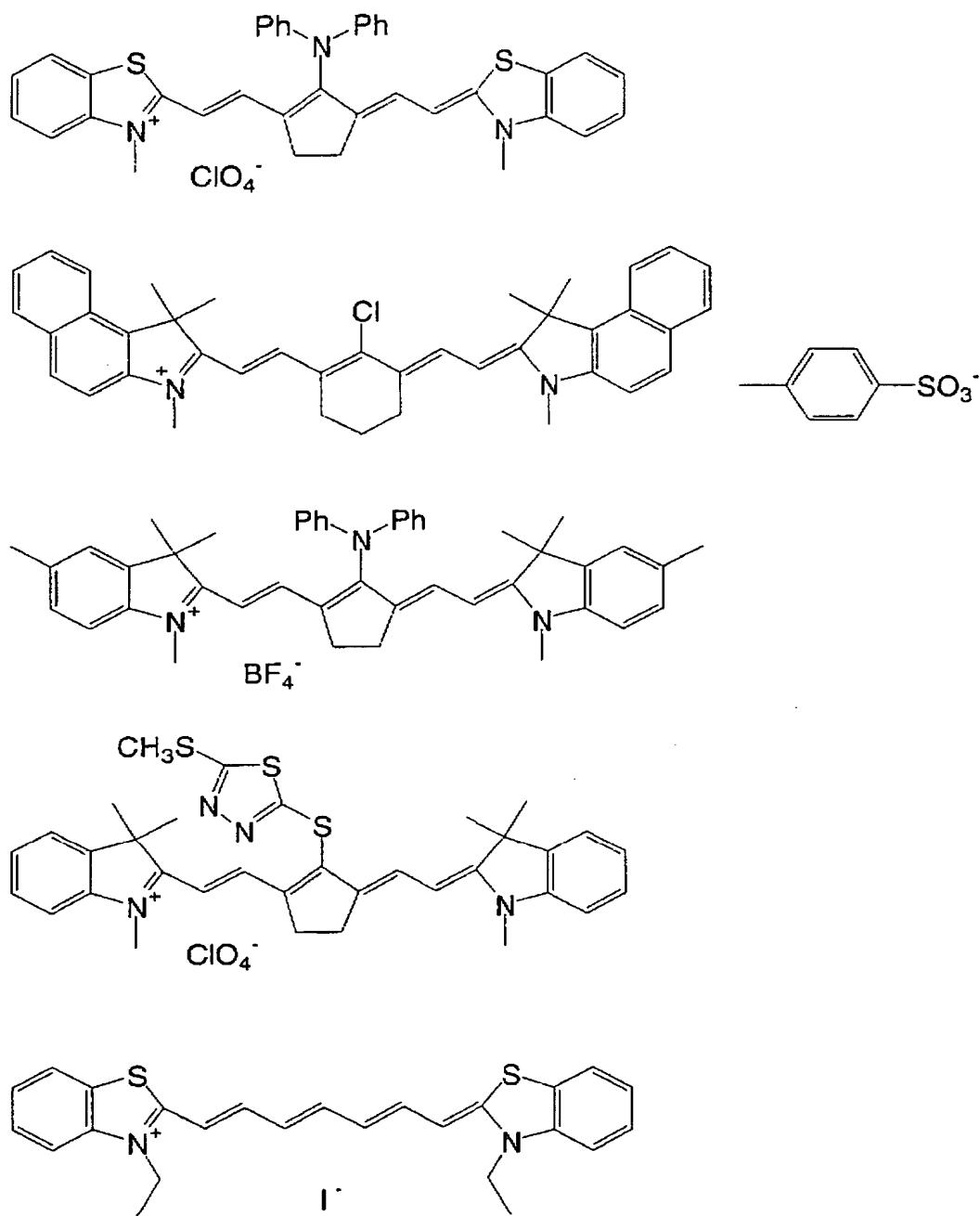
【0215】

【化4 3】



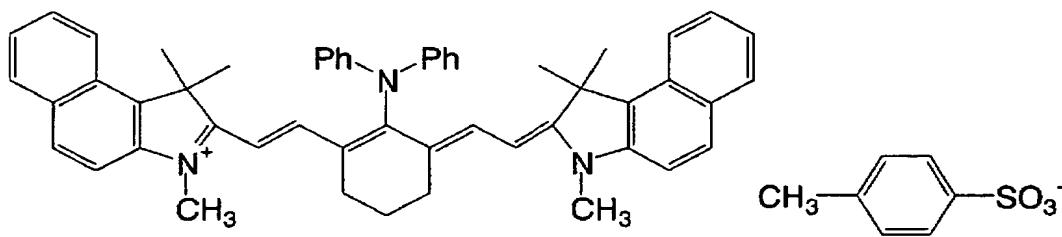
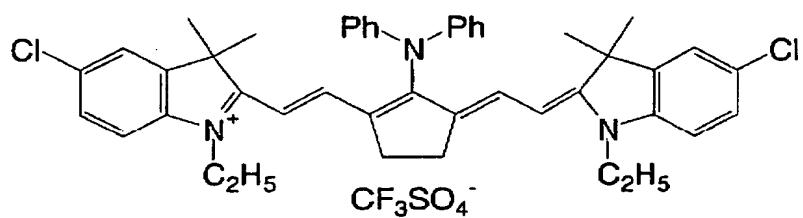
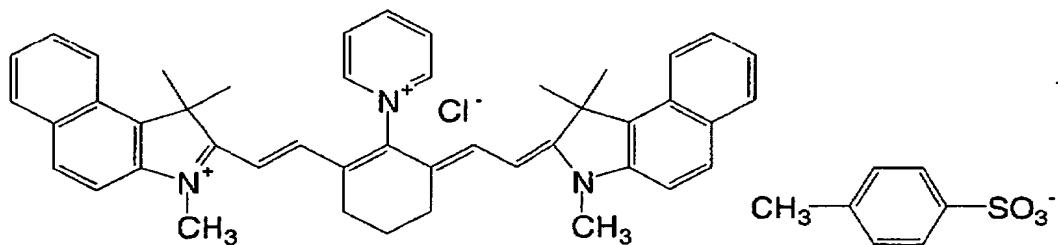
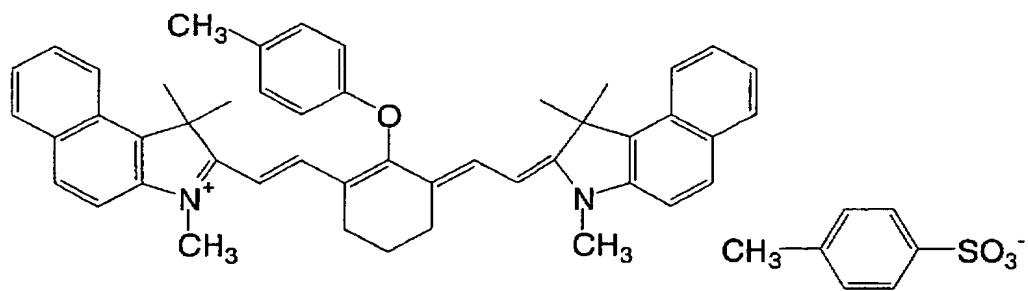
【0216】

【化44】



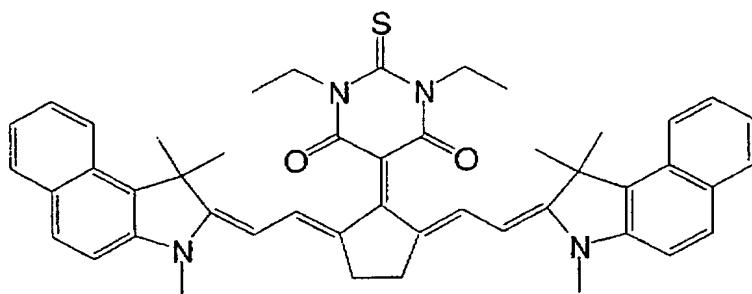
【0217】

【化45】



【0218】

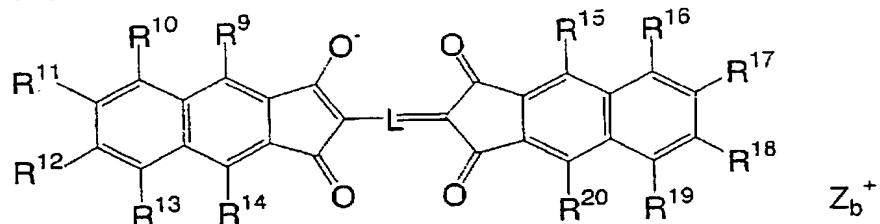
【化46】



【0219】

【化47】

一般式 (b)



【0220】

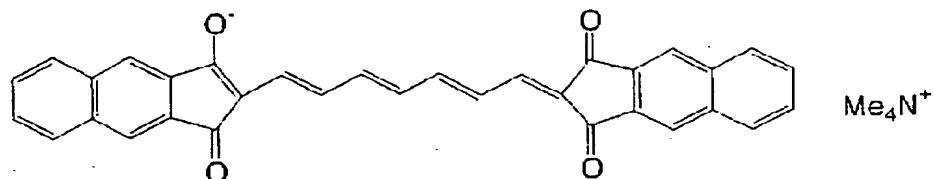
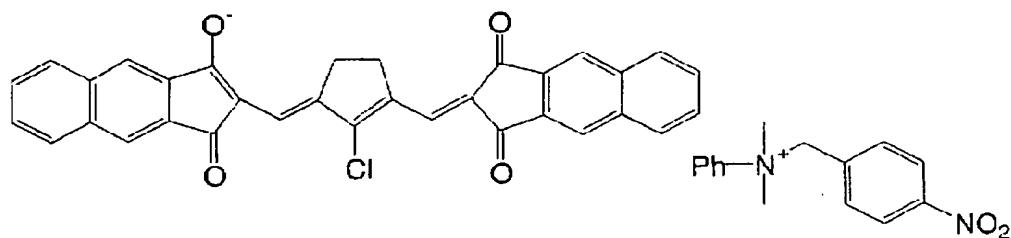
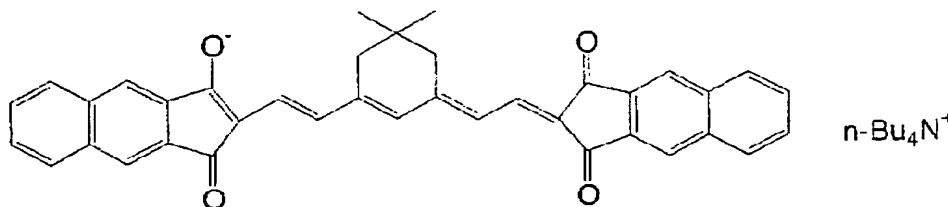
前記一般式 (b) 中、Lは共役炭素原子数7以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Zb+は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン (N*i*+, K+, L*i*+) などが挙げられる。R9~R14及びR15~R20は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを2つ若しくは3つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてよい。ここで、前記一般式 (b) 中、Lが共役炭素原子数7のメチン鎖を表すもの、及び、R9~R14及びR15~R20がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

【0221】

本発明において、好適に用いることのできる一般式（b）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0222】

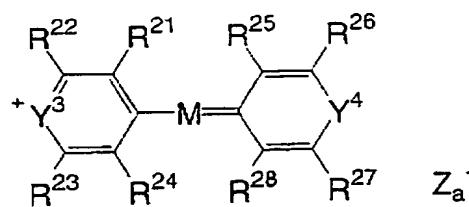
【化48】



【0223】

【化49】

一般式（c）



【0224】

前記一般式（c）中、Y³及びY⁴は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。Mは、共役炭素数5以上のメチン鎖を表す。R²¹

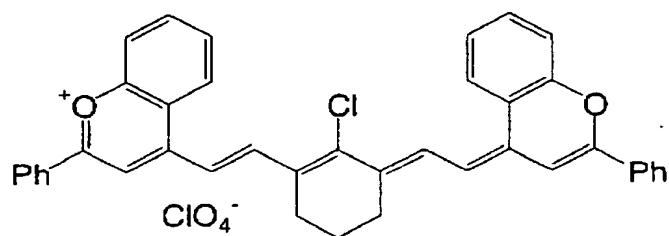
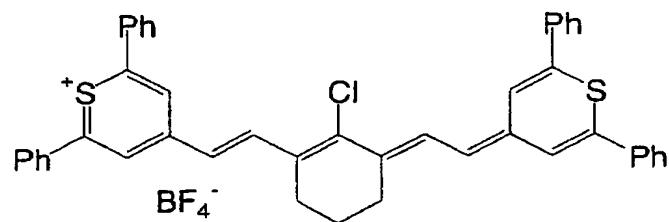
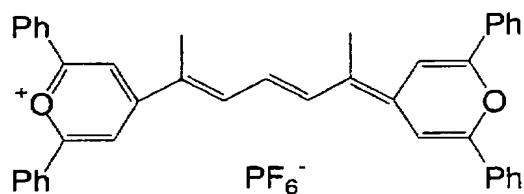
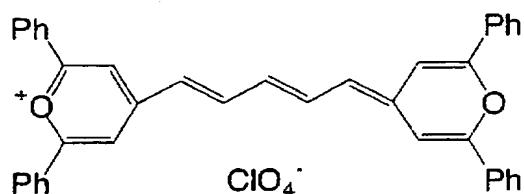
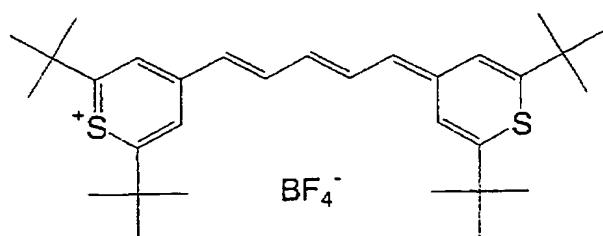
～R²⁴及びR²⁵～R²⁸は、それぞれ同じであっても異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中Z^{a-}は対アニオンを表し、前記一般式（a）におけるZ^{a-}と同義である。

【0225】

本発明において、好適に用いることのできる一般式（c）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0226】

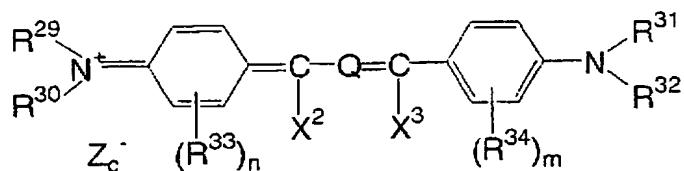
【化 50】



【0227】

【化51】

一般式 (d)



【0228】

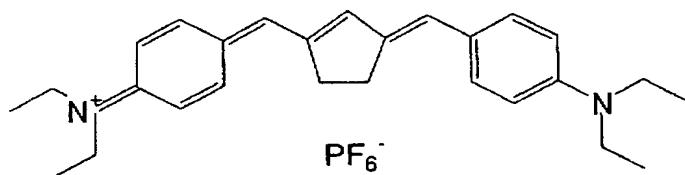
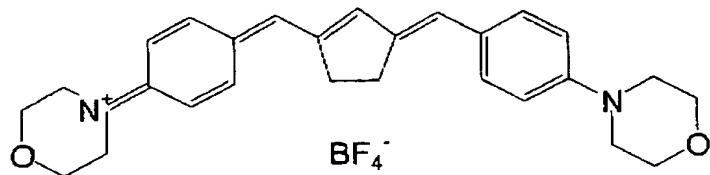
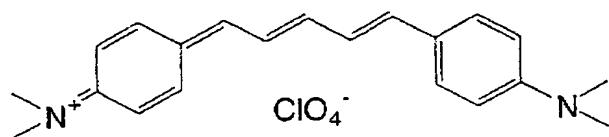
前記一般式 (d) 中、R²⁹ないしR³¹は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。R³³及びR³⁴は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。n及びmは各々独立に0ないし4の整数を示す。R²⁹とR³⁰、又はR³¹とR³²はそれぞれ結合して環を形成してもよく、またR²⁹及び/又はR³⁰はR³³と、またR³¹及び/又はR³²はR³⁴と結合して環を形成してもよく、更に、R³³或いはR³⁴が複数存在する場合に、R³³同士或いはR³⁴同士は互いに結合して環を形成してもよい。X²及びX³は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、X²及びX³の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。Qは置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2価の有機基とともに環構造を形成してもよい。Z_c⁻は対アニオンを示し、前記一般式 (a) におけるZ_a⁻と同義である。

【0229】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0230】

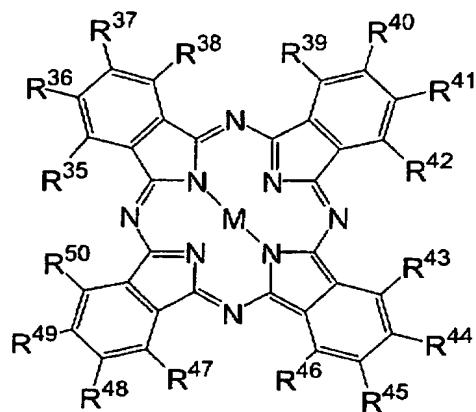
【化52】



【0231】

【化53】

一般式 (e)



【0232】

前記一般式 (e) 中、R35～R50はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ア

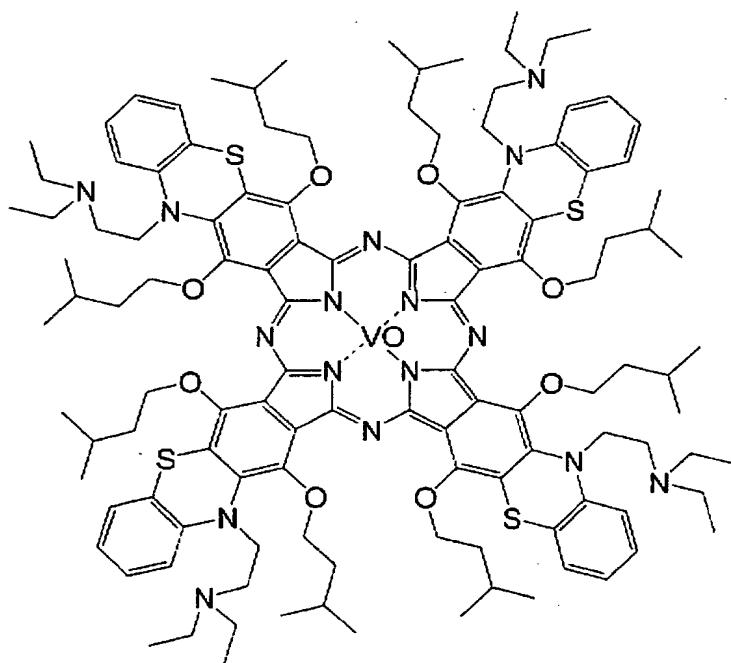
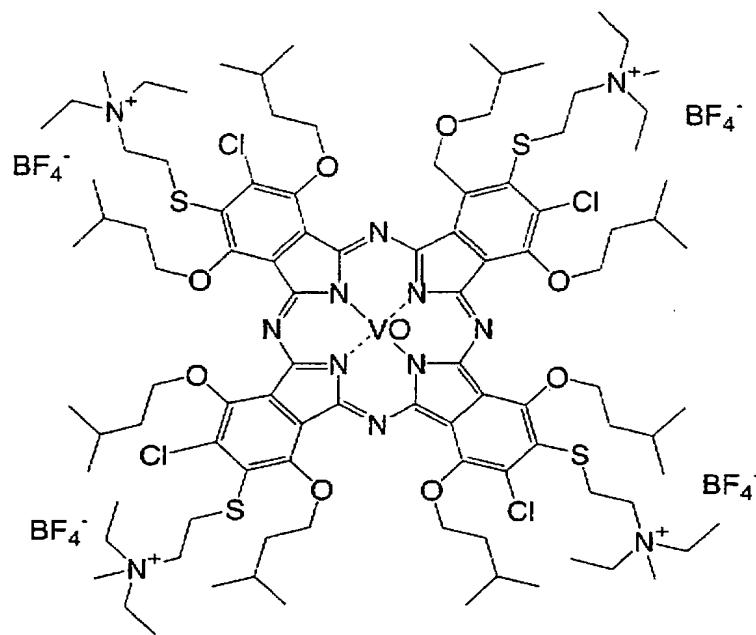
ルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。Mは2つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のIA、IIIA、IIIB、IVB族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

【0233】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(e)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0234】

【化54】



【0235】

本発明において光熱変換剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷

インキ技術」 CMC 出版、1984 年刊) に記載されている顔料が挙げられる。

【0236】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0237】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC 出版、1984 年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC 出版、1986 年刊）に記載されている。

【0238】

顔料の粒径は $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあることが更に好ましく、特に $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満のときは分散物の記録層塗布液中の安定性の点で好ましくなく、また、 $10 \mu\text{m}$ を越えると記録層の均一性の点で好ましくない。

【0239】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、K

Dミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0240】

これらの顔料若しくは染料を添加する場合、ポジ型記録層を構成する全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10重量%、顔料の場合特に好ましくは0.1～10重量%の割合で添加することができる。顔料若しくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度向上効果が低くなり、また50重量%を越えると記録層の均一性が失われ、耐久性が悪くなる。

【0241】

[水不溶性、かつ、アルカリ可溶性の高分子化合物]

本発明において、ポジ型記録層に用いられる水不溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物(以下、適宜、アルカリ可溶性高分子と称する)とは、高分子中の主鎖及び／又は側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体又はこれらの混合物を包含する。従って、本発明に係る記録層は、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものである。

本発明に用いられるポジ型記録層に使用されるアルカリ可溶性高分子は、従来公知のものを特に制限はなく使用でき、これらの中でも、下記(1)～(6)に挙げる酸性基を高分子の主鎖及び／又は側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点で好ましい。

【0242】

- (1) フェノール性水酸基(−Ar−OH)
- (2) スルホンアミド基(−SO₂ NH−R)
- (3) 置換スルホンアミド系酸基(以下、「活性イミド基」という。)
[−SO₂ NHCOR、−SO₂ NHOSO₂ R、−CONHOSO₂ R]
- (4) カルボン酸基(−CO₂ H)
- (5) スルホン酸基(−SO₃ H)
- (6) リン酸基(−PO₃ H₂)

【0243】

上記（1）～（6）中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0244】

上記（1）～（6）より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子の中でも、（1）フェノール基、（2）スルホンアミド基及び（3）活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が好ましく、特に、（1）フェノール基又は（2）スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が、アルカリ性現像液に対する溶解性、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

【0245】

次に、これらのアルカリ水可溶性高分子化合物の重合成分の代表的な例について述べる。

（1）フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物とからなる重合性モノマー、が挙げられ、例えば、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。

具体的には、例えば、N-（2-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（3-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（3-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-（2-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（3-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（4-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（2-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート、2-（3-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート、2-（4-ヒ

ドロキシフェニル)エチルメタクリレート等が挙げられる。これらフェノール性水酸基を有するモノマーは、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0246】

(2) スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中、窒素原子に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基($-\text{NH}-\text{SO}_2-$)と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物とからなる重合性モノマーが挙げられ、例えば、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、特開平8-123029号に記載の一般式(I)～(V)で示される化合物が挙げられる。

具体的には、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0247】

(3) 活性イミド基を有する重合性モノマーとしては、特開平11-84657号に記載の活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、1分子中に、活性イミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物とからなる重合性モノマーが挙げられる。

具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0248】

(4) カルボン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、リン酸基

と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

【0249】

本発明のポジ型平版印刷版原版のポジ型記録層に使用されるアルカリ可溶性高分子を構成する、前記（1）～（6）より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、又は異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたもの用いることもできる。

共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0250】

前記共重合体は、共重合させる（1）～（6）より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に10モル%以上含まれているものが好ましく、20モル%以上含まれているものがより好ましい。10モル%未満であると、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

【0251】

前記（1）～（6）より選ばれる酸性基を有する化合物と共に重合させるモノマー成分としては、下記（m1）～（m12）に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

（m1）2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

（m2）アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

（m3）メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル

酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

(m 4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

【0252】

(m 5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m 6) ビニルアセート、ビニルクロロアセート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m 7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m 8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m 9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m 10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m 11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m 12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不饱和カルボン酸。

【0253】

アルカリ可溶性高分子としては、赤外線レーザー等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性水酸基を有することが好ましく、例えば、フェノ-

ルホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール (m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい) 混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

【0254】

また、フェノール性水酸基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物としては、先に例示した化合物の他、更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

アルカリ水可溶性高分子化合物の共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0255】

本発明においてアルカリ可溶性高分子が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000～300,000で、数平均分子量が800～250,000であり、分散度（重量平均分子量/数平均分子量）が1.1～1.0のものである。

また、本発明においてアルカリ可溶性高分子がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500～20,000であり、数平均分子量が200～10,000のものが好ましい。

【0256】

これらアルカリ可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組み合わせて使用してもよく、記録層全固形分中、30～99重量%、好ましくは

40～95重量%、特に好ましくは50～90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子の添加量が30重量%未満であると感熱層の耐久性が悪化し、また、99重量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

【0257】

[その他の成分]

本発明に用いられるポジ型記録層を形成するにあたっては、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えばオニウム塩、o-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。

【0258】

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Ball et al, Polymer, 21, 423 (1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Neckermann et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p 478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p 31 (1988)、欧州特許第104, 143号、米国特許第5, 041, 358号、同第4, 491, 628号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer

J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al. J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧洲特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,491,628号、同5,041,358号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p 478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。

オニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。

【0259】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-0-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、及びパラ

トルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0260】

好適なキノンジアジド類としてはo-キノンジアジド化合物を挙げができる。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個のo-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、o-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、o-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons. Inc.) 第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物或いは芳香族アミノ化合物と反応させたo-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロールーアセトン樹脂とのエステル、米国特許第3, 046, 120号及び同第3, 188, 210号に記載されているベンゾキノン-(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0261】

更に、ナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂或いはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロールーアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用なo-キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-6

3803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英國特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

【0262】

o-キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは印刷版材料全固形分に対し、1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

【0263】

o-キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%である。本発明に用いられる添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

【0264】

また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ-△4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げ

られる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の印刷版材料中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~1.5重量%、特に好ましくは0.1~1.0重量%である。

【0265】

また、本発明に係る記録層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業（株）製）等が挙げられる。

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、（株）チッソ社製、DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独

Tego社製、Tego Glide 100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げることが出来る。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の印刷版材料中に占める割合は、0.05～1.5重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0266】

本発明における記録層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0267】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI 42555）、メチルバイオレット（CI 42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI 145170B）、マラカイトグリーン（CI 42000）、メチレンブルー（CI 52015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01～1

0重量%、好ましくは0.1～3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。更に本発明に用いられる印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレンゲリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0268】

[平版印刷版原版の製造方法]

本発明のポジ型平版印刷版原版は、上述の親水性表面を有する支持体上に、通常上記各成分を溶媒に溶かして塗布することによりポジ型記録層を形成することで製造される。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独或いは混合して使用される。

溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、感光性印刷版についていえば一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

本発明における感光性層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、記録層全固形分中0.01～1重量%、更に好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0269】

[平版印刷版原版の現像及び露光]

上記のようにして作製されたポジ型平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0270】

本発明の平版印刷版の現像液及び補充液としては従来より知られているアルカリ性水溶液が使用できる。

例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、

ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独若しくは2種以上を組み合わせて用いられる。

これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0271】

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明のポジ型平版印刷版の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0272】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処

理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0273】

本発明のポジ型平版印刷版原版においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリヌス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要的画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要的画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0274】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーティングによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、或いは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0275】

整面液の塗布量は一般に0.03～0.8g/m²（乾燥重量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサー（例えば富士写真フィルム（株）より販売されているバーニングプロセ

ッサー：「B P - 1 3 0 0」) などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0276】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0277】

【実施例】

以下、本発明を以下の実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0278】

【実施例1】

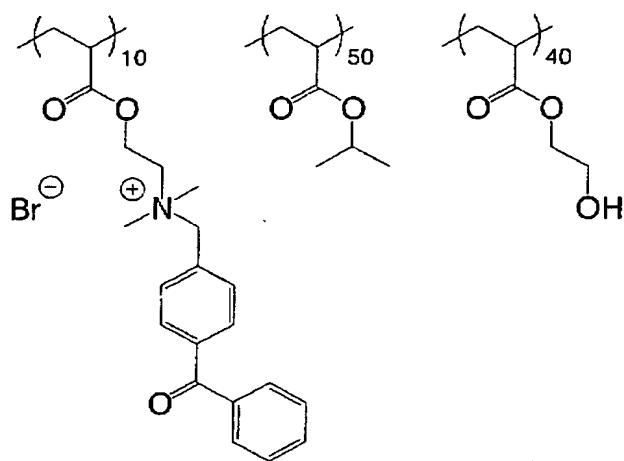
〔親水性表面を有する支持体の作製〕

〔特定重合開始ポリマーの合成〕

300mlの三口フラスコに、プロピレンジコールモノメチルエーテル (MFG) 30gを加え75度に加熱した。そこに、[2-(Acryloyloxyethyl)ethyl] (4-benzoylbenzyl) dimethyl ammonium bromide 8.1gと、2-Hydroxyethyl methacrylate 9.9gと、isopropylmethacrylate 13.5gと、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 0.43gと、プロピレンジコールモノメチルエーテル (MFG) 30gと、の溶液を2.5時間かけて滴下した。その後、反応温度を80度に上げ、更に2時間反応させ、下記特定重合開始ポリマーAを得た。

【0279】

【化55】



【0280】

(重合開始層の形成)

膜厚0.188mmのポリエチレンテレフタレートフィルム（製品名：M4100、東洋紡社製）を基材として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液をロッドバー18番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は9.3μmであった。

【0281】

(重合開始層塗布液)

- ・上記特定重合開始ポリマーA 0.4 g
- ・TDI（トリレン-2,4-ジイソシアネート） 0.16 g
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテル（MFG） 1.6 g

【0282】

(親水性表面の形成)

重合開始層が形成された基材を、アクリル酸Na（10wt%、溶媒：水）溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で400W高圧水銀灯を使用し30分間光照射した。光照射後、得られた基材をイオン交換水で良く洗浄し、アクリル酸がグラフト重合された親水性表面を得た。その結果、実施例1における親水性表面を有するPETフィルム支持体を得た。

【0283】

〔記録層の形成〕

得られた支持体に、以下の記録層用塗布液を塗布量1.0 g/m²になるよう塗布したのち、TABAI社製、PERFECT OVEN PH200にてWind Controlを7に設定して140度で50秒間乾燥し、ポジ型記録層を形成し、実施例1における平版印刷版原版1を作製した。

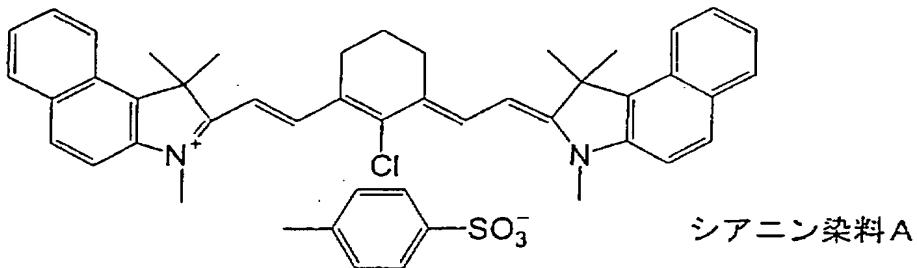
【0284】

(記録層用塗布液)

・ N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル (35/35/30:重量平均分子量50000)	1.896 g
・ ノボラック樹脂(住友デュレス社製スミライトレジンPR54020)	0.332 g
・ シアニン染料A(下記構造)	0.155 g
・ 4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン	0.063 g
・ 無水テトラヒドロフタル酸	0.190 g
・ p-トルエンスルホン酸	0.008 g
・ エチルバイオレットの対イオンを 6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの	0.05 g
・ フッ素系界面活性剤(メガファックF176、 大日本インキ工業(株)社製)	0.145 g
・ フッ素系界面活性剤(メガファックMCF-312(30%)、 大日本インキ工業(株)社製)	0.120 g
・ メチルエチルケトン	26.6 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	13.6 g
・ γ -ブチロラクトン	13.8 g

【0285】

【化56】



【0286】

〔平版印刷版原版の評価〕

得られた実施例1における平版印刷版原版1を、以下の方法で、露光、現像及び印刷を行い、得られた印刷物の汚れ性を評価した。

平版印刷版原版1を、Creo社製Trendsetterにてビーム強度9W、ドラム回転速度150 rpmでテストパターンの書き込みを行なった。その後、富士写真フィルム（株）製現像液DT-1（1:8で希釈したもの）及び富士写真フィルム（株）製フィニッシャーFP2W（1:1で希釈したもの）を仕込んだ富士写真フィルム（株）製PSプロセッサー900Hを用い、液温を30°Cに保ち、現像時間12sで現像した。この時の現像液の電導度はそれぞれ45mS/cmであった。

そして、現像が行なわれた平版印刷版1を印刷機（Rybobi 3200（商品名）、リヨウビマジクス（株）社製）に装着し、印刷を行なった。湿し水としてIF201（2.5%）、IF202（0.75%）（富士写真フィルム（株）製）を、インキとしてGEOS-G墨（大日本インキ化学工業（株）製）を用いた。

【0287】

その結果、実施例1における平版印刷版1を用いた印刷では、汚れ性の低い高画質の印刷物が得られた。また、その後も連続的に印刷を継続したところ、平版印刷版1は、13,000枚印刷しても非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られ、優れた親水性が維持されると共に、高い耐刷性を有していることがわかつた。

【0288】

【実施例2】

実施例1において、スチレンスルホン酸ナトリウムをアクリル酸に代えた他は、同様の方法でアクリル酸がグラフト重合された親水性表面を有する支持体を得た。その後、該支持体上に、実施例1と同様の方法でポジ型記録層を形成し、実施例2における平版印刷版原版2を作製した。

【0289】

【実施例3】

実施例1において、スチレンスルホン酸ナトリウムをアクリルアミドに代えた他は、同様の方法でアクリルアミドがグラフト重合された親水性表面を有する支持体を得た。その後、該支持体上に、実施例1と同様の方法でポジ型記録層を形成し、実施例3における平版印刷版原版3を作製した。

【0290】

【平版印刷版原版の評価】

得られた実施例2及び3における平版印刷版原版2及び3について、それぞれ、実施例1と同じ条件にて、露光、現像及び印刷を行い、得られた印刷物の汚れ性を評価した。

その結果、平版印刷版2及び3を用いた印刷でも、汚れ性の低い高画質の印刷物が得られた。また、その後も連続的に印刷を継続したところ、平版印刷版2は15,000枚、平版印刷版3は17,000枚印刷しても非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られ、いずれの平版印刷版も、優れた親水性が維持されると共に、高い耐刷性を有していることがわかった。

【0291】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版原版は、厳しい印刷条件においても、印刷汚れ性が改善されると共に耐刷性に優れ、汚れの無い高品質の画像を多数形成し得るという効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 厳しい印刷条件においても、印刷汚れ性が改善されると共に耐刷性に優れ、汚れの無い高品質の画像を多数形成することの可能なポジ型の平版印刷版原版を提供することを目的とする。

【解決手段】 基材及び親水性表面からなる支持体上に、光を吸収し熱を発生する物質と、水不溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物と、を含有し、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層を設けた平版印刷版原版であって、

前記親水性表面が、基材上に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて形成されることを特徴とする平版印刷版原版。

【選択図】 なし

特願2002-287814

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社